

SYNTHESEN UND REAKTIONEN
VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN
MIT α -AMINOSÄUREN,
DEREN DERIVATEN UND VORSTUFEN

Herbert Wanjek

SYNTHESEN UND REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL-
KOMPLEXEN MIT α -AMINOSÄUREN, DEREN
DERIVATEN UND VORSTUFEN

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Herbert Wanjek

aus
Altötting

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 30. März 1987

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München in der Zeit von Juli 1984 bis Oktober 1986 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck,

danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit und seine großzügige Unterstützung durch Rat und Tat.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0098

Meinen Eltern
und Ingrid

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	
1. Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäurederivaten	
1.1. Bis-Chelatkomplexe mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure	3
1.1.1. Synthesen	3
1.1.2. IR - Spektren	5
1.1.3. ^1H -NMR - Spektren	7
1.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester als Ligand	8
1.2.1. Synthesen	8
1.2.2. IR - Spektren	12
1.2.3. ^1H -NMR - Spektren	14
1.2.4. Röntgenstrukturanalyse von <u>7</u>	15
1.3. Schiffbasekomplexe von 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäurederivaten mit DMF-Acetal, Brenztraubensäure und Salicylaldehyd	18
1.3.1. Synthesen	18
1.3.2. IR - Spektren	22
1.3.3. ^1H -NMR - Spektren	25

	Seite
2. Komplexe mit α,β -Dehydroaminosäure- und α -Iminosäureestern	26
2.1. Einleitung und Literaturübersicht	26
2.2. Komplexe mit N-koordinierten Dehydroaminosäureestern	29
2.2.1. Synthese von Palladium(II)-Komplexen	29
2.2.2. Umsetzung von Dehydrophenylalaninmethylester mit $(CO)_5ReBF_4$	31
2.2.3. IR - Spektren	32
2.2.4. 1H -NMR - Spektren	34
2.3. Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit α,β -Dehydroaminosäureestern	36
2.3.1. Synthesen	36
2.3.2. IR - Spektren	38
2.3.3. 1H -NMR - Spektren	40
2.3.4. Röntgenstrukturanalyse von <u>28</u>	41
2.4. Palladium(II)-Komplexe mit α -Iminosäureestern	44
2.4.1. Synthesen	44
2.4.2. IR - Spektren	45
2.4.3. 1H -NMR - Spektren	46
2.5. Verwendungsmöglichkeiten einiger dargestellter Komplexe zur Aminosäuresynthese	47
3. Platin - Komplexe mit Vorstufen von Dehydroaminosäuren	49
3.1. N-Chlorierung von Platin(II)-Aminosäure-ester-Komplexen	49
3.1.1. Synthesen	49

	Seite
3.1.2. IR - Spektren	51
3.1.3. ^1H -NMR - Spektren	52
3.2. Addition ungesättigter LEUCHS'scher Anhydride an Platin(0)	53
3.2.1. Synthesen	53
3.2.2. IR - Spektren	56
3.2.3. ^1H -NMR - Spektren	58
3.2.4. ^{31}P -NMR - Spektren	59
3.2.5. Röntgenstrukturanalyse von <u>44</u>	60
4. Komplexe mit anderen ungesättigten α -Aminosäuren	63
4.1. Synthesen	63
4.2. IR - Spektren	65
5. Palladium(II)-Oximkomplexe	66
5.1. Synthese aus α -Ketocarbonsäuren und Hydroxylaminderivaten	66
5.2. IR - Spektren	69
5.3. ^1H -NMR - Spektren	70
5.4. Röntgenstrukturanalyse von <u>52</u>	71
5.5. Aminosäuresynthesen mt Hilfe von Palladium(II)- oximkomplexen	74
6. Optisch aktive Palladium(II)-Schiffbasekomplexe	75
6.1. Einleitung und Literaturübersicht	75
6.2. Synthesen	77
6.3. IR - Spektren	80
6.4. ^1H -NMR - Spektren	82
6.5. ^{13}C -NMR - Spektren	84

	Seite
6.6. Asymmetrische Hydrierung optisch aktiver Palladium(II)-Schiffbasekomplexe	86
7. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren und deren Estern	88
7.1. Einleitung und Literaturübersicht	88
7.2. Iridium(I)-Aminosäureester-Komplexe	89
7.2.1. Synthesen	89
7.2.2. IR - Spektren	91
7.2.3. ^1H -NMR - Spektren	92
7.3. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren	94
7.3.1. Synthesen	94
7.3.2. IR - Spektren	95
7.3.3. ^1H -NMR - Spektren	96
C. Experimenteller Teil	
1. Arbeitsmethodik, physikalische Messungen und Ausgangsverbindungen	98
2. Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-car- bonsäurederivaten	100
2.1. Bis-Chelatkomplexe mit 1-Aminocyclopropan- 1-carbonsäure	100
2.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester	102
2.3. Schiffbasekomplexe	106

	Seite
2.3.1. Schiffbasekomplexe mit DMF-Acetal	106
2.3.2. Schiffbasekomplexe mit 1-Aminocyclopropan- 1-carbonsäurederivaten und Brenztraubensäure	108
2.3.3. Schiffbasekomplexe mit 1-Aminocyclopropan- 1-carbonsäurederivaten und Salicylaldehyd	109
3. Komplexe mit α,β -Dehydroaminosäure- und α -Iminosäureestern	111
3.1. Komplexe mit N-koordinierten Dehydroamino- säureestern	111
3.2. Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit α,β -Dehydroaminosäureestern	113
3.3. Palladium(II)-Komplexe mit α -Iminosäureestern	113
3.4. Katalytische Hydrierung der Palladium(II)- Komplexe <u>21</u> , <u>33</u> und <u>34</u>	114
4. Platinkomplexe mit Vorstufen von α,β -Dehydro- aminosäuren	116
4.1. N-Chlorierung von Platin(II)-Aminosäureester- komplexen	116
4.2. Addition ungesättigter LEUCHS'scher Anhydride an Platin(0)-Verbindungen	118
5. Komplexe mit anderen ungesättigten α -Aminosäuren	121
6. Palladium(II)-Oximkomplexen	122
7. Optisch aktive Palladium(II)-Schiffbasekomplexe	125
7.1. Synthese der Verbindungen <u>63</u> - <u>74</u>	125
7.2. Asymmetrische Hydrierung der Komplexe <u>67 a</u> , <u>b</u> , <u>68</u> und <u>71 a</u> , <u>b</u>	127

	Seite
8. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren und deren Estern	129
8.1. Iridium(I)-Aminosäureesterkomplexe	129
8.2. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäureanionen	130
D. Zusammenfassung	132
E. Dank	135
F. Literaturverzeichnis	136

ABKÜRZUNGEN

AccOH	1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure
AccOEt	1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester
Gly	Glycin
Ala	Alanin
Val	Valin
Leu	Leucin
Me	Methyl
Et	Ethyl
i-Prop	Isopropyl
Bu	Butyl
Ph	Phenyl

IR-Spektren

V	Valenzschwingung	m	mittel
δ	Deformationsschwingung	w	schwach
s	stark	sh	Schulter
ss	sehr stark	br	breit

NMR-Spektren

δ	chem. Verschiebung	T	Triplett
S	Singulett	Q	Quartett
D	Dublett	M	Multiplett
DD	Doppel-Dublett	br	breit

A. Einleitung

Die große Bedeutung von Übergangsmetallen bei vielen biologischen Prozessen^{1,2)} ließ das Interesse an Metallkomplexen mit biologisch relevanten Liganden in den letzten Jahren sprunghaft ansteigen. Solche Modellsysteme haben entscheidend zu unserem Verständnis vieler in der Natur ablaufender Vorgänge beigetragen. Aus diesem Grunde entwickelte sich schnell ein neues Teilgebiet der Chemie, die sogenannte "Bioanorganische Chemie".

Zahlreiche Proteine, sog. "Metalloproteine", enthalten Übergangsmetallionen in koordinativer Bindung³⁾. Die Synthese einfacher Aminosäure- und Peptidkomplexe als Modellsysteme ermöglichte ein besseres Verständnis ihrer komplizierten Struktur und ungewöhnlichen Reaktivität. Dabei entdeckte man auch interessante chemische Eigenschaften:

Platin(II), Palladium(II) und andere Metallionen können als Aminoschutzgruppen⁴⁾ vorteilhaft bei der Peptidsynthese eingesetzt werden. Die Koordination von Übergangsmetallionen wie Kupfer(II) erhöht die Acidität der α -CH-Protonen, was von AKABORI⁵⁾ zur Synthese von β -Hydroxyaminosäuren ausgenutzt wurde und heute zu einem industriellen Darstellungsverfahren gereift ist.

Nicht nur für biologische, sondern auch für katalytische Prozesse sind Übergangsmetallkomplexe - besonders mit Aminosäurevorstufen⁶⁾ - relevant. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Palladium-Komplexe mit ungesättigten Vorstufen zur Aminosäuresynthese eingesetzt.

Seit ROSENBERG's Entdeckung⁷⁾ der Antitumoraktivität von
cis - $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ sind die analog gebauten Komplexe mit
Aminosäurederivaten als " Carrier Liganden " auch von phar-
makologischem Interesse.

B. Allgemeiner Teil

1. Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäurederivaten

1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (AccOH) ist eine natürlich vorkommende Aminosäure⁸⁾, die im Jahre 1957 von BURROUGHS⁹⁾ proteingebunden in Äpfeln und Birnen, sowie von VAHATALO und VIRTANEN¹⁰⁾ in reifen Preiselbeeren entdeckt wurde. Erst Ende der 70'er Jahre wurde ihre Bedeutung als Zwischenstufe bei der Biosynthese des Pflanzenhormons Ethylen erkannt¹¹⁻¹³⁾. Methionin wird dabei mit Hilfe eines Pyridoxal-Schiffbase-Komplexes in AccOH übergeführt¹⁴⁾, aus der Ethylen abgespalten wird. Der radikalische Mechanismus der Ethylenbildung aus dieser α -Aminosäure wurde erst vor kurzem geklärt¹⁵⁾. Bei der Ethylenfixierung am Rezeptor wird dem Kupfer(I)-Ion eine wichtige Rolle zugeschrieben¹⁶⁾.

1.1. Bis-Chelatkomplexe mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure

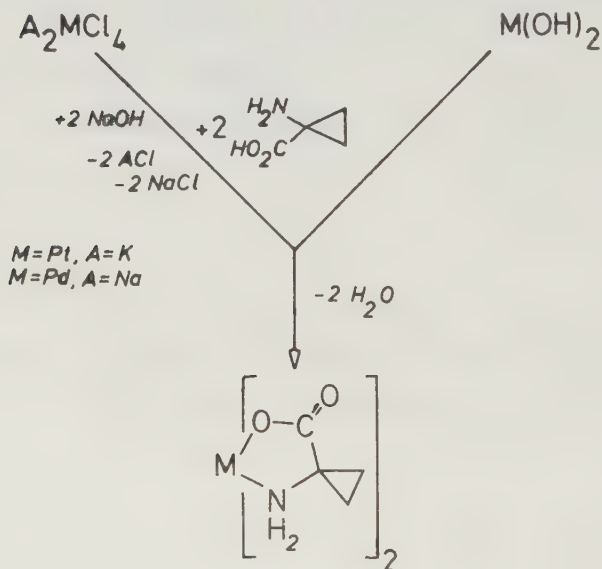
1.1.1. Synthesen

Bereits im Jahre 1850 wurde von STRECKER¹⁷⁾ der erste Aminosäurebischelatkomplex $\text{Cu}(\text{AlaO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert. Seit diesem Zeitpunkt haben Aminosäuren in Komplexen als biologisch relevante Liganden starke Beachtung gefunden. Von AccOH wur-

den bisher noch keine Komplexe isoliert.

Zu ihrer Darstellung bieten sich zwei Wege an:

Durch Umsetzung von Tetrachloroplatinat bzw. -palladat mit dem Natriumsalz von 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure oder einer wässrigen Suspension von Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-hydroxid mit dieser α -Aminosäure können die entsprechenden Bis-chelatkomplexe 1 - 4 erhalten werden (s. Abb. 1).



1 M= Pt

2 M= Pd

3 M= Ni·2H₂O

4 M= Cu·2H₂O

Abb. 1: Synthese der Bis-chelatkomplexe 1 - 4

1.1.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen im Vergleich zur freien Aminosäure zwei bis drei scharfe, nach tieferen Wellenzahlen verschobene Banden im NH-Valenzschwingungsbereich bei 3300 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} , was Koordination über die Aminogruppe beweist¹⁸⁾. Dabei liegen die Absorptionen für die Platin- und Palladiumkomplexe 1,2 bei tieferen Wellenzahlen als für die entsprechenden Nickel- und Kupferverbindungen 3,4, was den Schluß zuläßt, daß die Metall-N-Bindungsstärke bei den letzteren geringer ist^{19,20)}.

Die Koordination über das Carboxylat-Sauerstoffatom wird ebenfalls durch das IR-Spektrum belegt. Die Lage der $\nu_{\text{C=O}}$ Valenzschwingung ist nicht merklich verschieden von der unkoordinierten Aminosäure, da diese in der Betainform vorliegt.

Die IR-Banden (s. Tab.1) der dargestellten Bis-chelatkomplexe 1-4 wurden durch Vergleich mit Literaturdaten zugeordnet²⁰⁻²⁴⁾.

Tab. 1: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Bis-Chelatkomplexe 1 - 4 (in KBr)

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	sonstige
$\text{Pt}(\text{AccO})_2$ <u>1</u>	3210 sh 3168 ss 3100 ss	1628 sh 1600 ss	1583 s	
$\text{Pd}(\text{AccO})_2$ <u>2</u>	3250 sh 3182 ss 3110 ss	1605 ss	1580 s	
$\text{Ni}(\text{AccO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <u>3</u>	3308 ss 3220 sh 3150 ss	1630 ss	1600 s	3380 (br) ν_{OH}
$\text{Cu}(\text{AccO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <u>4</u>	3310 ss 3250 s 3160 sh	1645 sh 1613 ss	1577 s	3400 (br) ν_{OH}

1.1.3. ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 1 und 2 wurden zusätzlich durch ihre ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Die Resonanzsignale wurden durch Vergleich mit Literaturdaten der Ausgangsverbindung²⁵⁾ zugeordnet. Die Spektren von 3 und 4 zeigen wegen der paramagnetischen Nickel(II)- und Kupfer(II)-Ionen neben den sehr stark verbreiterten Lösungsmittelpeaks keine Signale. Die Breite der NH_2 -Signale ist durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns bedingt. Für 1 wird zusätzlich eine Kopplung der Aminprotonen mit dem ^{195}Pt -Kern ($I=1/2$) beobachtet. Das breite Resonanzsignal ist daher von zwei Seitenbanden umgeben ($^2J_{\text{H-Pt}}$ ca. 64 Hz).

Tab. 2: ^1H -NMR-Signale von 1 und 2 in d^6 -DMSO als Lösungsmittel und internem Standard

Verbindung	δ in ppm	Zuordnung
$\text{Pt}(\text{AccO})_2$ <u>1</u>	0.942 (br)	Cyclopropyl CH_2
	0.986 (br) 8 H	
	6.14 (br) 4 H	NH_2
$\text{Pd}(\text{AccO})_2$ <u>2</u>	0.90 (br)	Cyclopropyl- CH_2
	0.93 (br) 8 H	
	5.30 (S, br) 4 H	NH_2

1.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester als Ligand

1.2.1. Synthesen

Als weiche Lewis-Säuren bevorzugen Platin(II)- und Palladium(II)-Ionen die Koordination mit weichen Lewis-Basen.

α -Aminosäureester werden daher über die Aminogruppe an diese Metallionen koordiniert²⁶⁻²⁹⁾.

Bei der Umsetzung von K_2PtCl_4 mit AccOEt werden zwei Chloridionen substituiert. Da Chloroliganden einen stärkeren trans-Effekt als Aminogruppen ausüben³⁰⁻³³⁾, tritt der zweite Aminosäureesterligand ausschließlich in der cis-Position zum ersten ein. Dies läßt sich eindeutig IR-spektroskopisch nachweisen (s.1.2.2.).

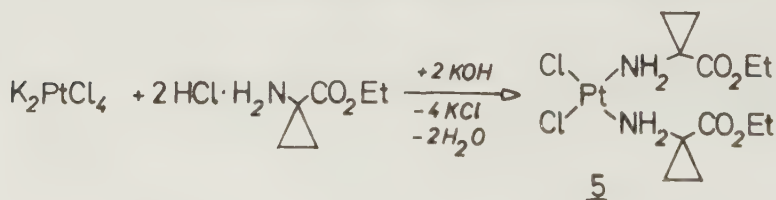


Abb.2: Synthese von cis- $Cl_2Pt(AccOEt)_2$

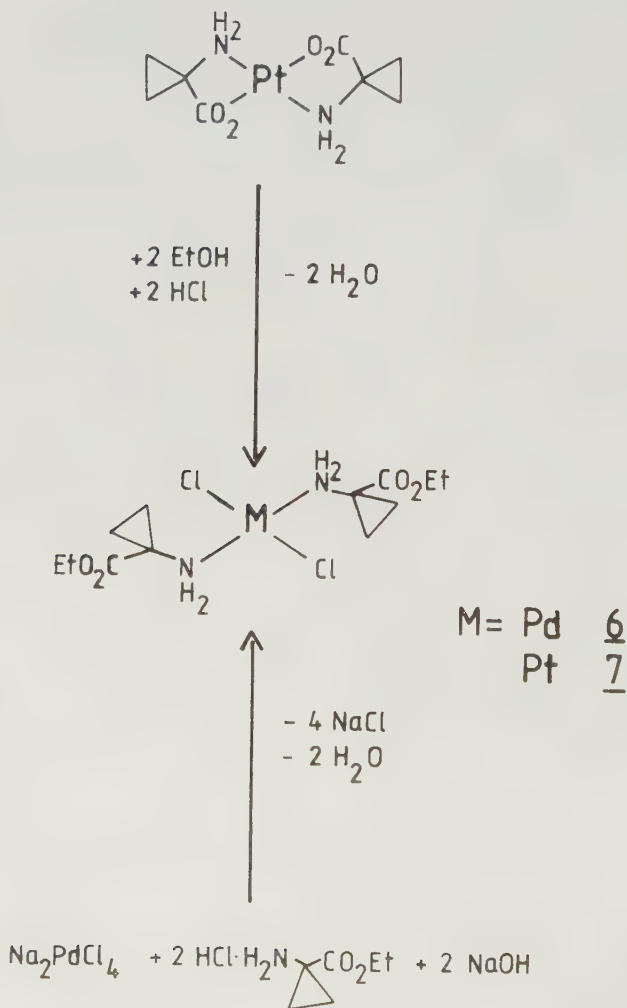
Diese Verbindungsklasse gewann seit ROSENBERG's Entdeckung⁷⁾ der Antitumoraktivität von cis- $Cl_2Pt(NH_3)_2$ stark an Bedeutung, da auch die analog gebauten Aminosäureester- und Peptidkomplexe²⁶⁾ Antitumorwirkung zeigen. Auch 5 wurde daraufhin unter-

sucht. Sowohl bei in vivo Tests an L 1210 Leukämietumoren weiblicher BDF₁-Mäuse, als auch bei in vitro Tests an verschiedenen Zelllinien war keine signifikante Antitumoraktivität von 5 zu erkennen (s. exp. Teil S. 104 f.)

Ausgehend von Na₂PdCl₄ und AccOEt wird im Gegensatz zu der entsprechenden Platin-Verbindung 5 ausschließlich der trans-Komplex 6 (s.Abb.3) erhalten. Offensichtlich ist hier aufgrund der schwächeren Pd-N-Bindung der trans-Effekt deutlich schwächer ausgeprägt als bei Platin. Bei Palladium-Komplexen ist wegen der geringeren Polarisierbarkeit des Metalls die Pd-Ligand-Bindung weniger kovalent³⁴⁾.

Die Chelatringe des Pt(II)-Bischelatkomplexes 1 lassen sich mit Ethanol/HCl_{Gas} unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylatgruppe öffnen³⁵⁾ (s.Abb.3). Die Konfiguration am Platin bleibt wegen der großen Pt-N-Bindungsstärke erhalten. Die trans-Struktur des entstandenen Dichloro-Komplexes 7 wird IR-spektroskopisch (s.1.2.2.) und durch eine Röntgenstrukturanalyse (s.1.2.4.) gesichert. Damit ist auch die trans-Struktur des eingesetzten Pt-Bischelatkomplexes 1 bewiesen.

Abb. 3: Synthese der trans-Dichloro-bis(1-aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester)-Pt(II) - und Pd(II)-Komplexe



Bei der Hydrierung der Verbindung 7 wird Platin(II) als Aminoschutzgruppe reaktiv abgespalten und das freie Aminosäureester-Hydrochlorid erhalten. Je nach Reaktionsbedingungen (s.Abb.4) bleibt die Hydrierung auf dieser Stufe stehen, oder es erfolgt zusätzlich eine Öffnung des Cyclopropylrings zum α -Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid.

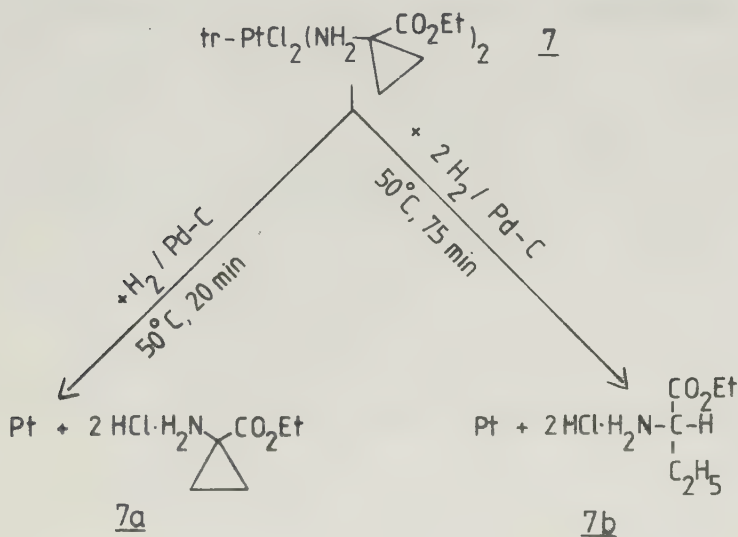


Abb. 4: Kat. Hydrierung von $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{AccOEt})_2$

Wie bei Cyclopropan^{36,37)} läßt sich auch bei ausschließlich Akzeptor³⁸⁻⁴⁰⁾- oder Donor^{41,42)}-substituierten Cyclopropan-derivaten der Dreiring mit Platin und Palladium unter Bildung von Metallacyclobutanen⁴³⁾ öffnen, die als reaktive Zwischen-

stufen bei vielen katalytischen Prozessen (Olefin-Metathese, -Dimerisation und -Polymerisation, Isomerisierungsreaktionen und Kohlenwasserstoff-Crackung) Bedeutung besitzen.

Analoge Reaktionen konnten mit den gleichzeitig Donor-Akzeptor-substituierten Cyclopropanderivaten AccOH, AccOEt und $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{AccOEt})_2$ nicht nachgewiesen werden.

1.2.2. IR-Spektren

Zur Bestimmung der Konfiguration dieser Komplexe ist die IR-Spektroskopie besonders geeignet. Die Komplexe des Typs $\text{trans-MCl}_2\text{A}_2$ (mit $\text{M}=\text{Pt(II), Pd(II)}$ und $\text{A}=\text{AccOEt}$ als Punktmassen) gehören zur Symmetriegruppe D_{2h} , die des Typs $\text{cis-MCl}_2\text{A}_2$ zur Gruppe C_{2v} . Da die cis-Komplexe niedrigere Symmetrie besitzen, zeigen sie ein bandenreicheres IR-Spektrum. Besonders aussagekräftig ist der Bereich der Metall-Chlor-Valenzschwingung, da die Lage dieser Banden weitgehend unabhängig von der Art der anderen Liganden ist⁴⁴). Man findet bei cis-Komplexen zwei Banden zwischen $330\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, da hier die symmetrische und antisymmetrische Metall-Cl-Valenzschwingung IR-aktiv ist. Im Gegensatz dazu weisen die trans-Komplexe nur eine einzige IR-Absorption in diesem Bereich auf, da nur die antisymmetrische Valenzschwingung eine Änderung des Dipolmoments hervorruft.

Die Valenzschwingung der C=O-Bindung der Estergruppe ändert ihre Bandenlage - verglichen mit dem freien Liganden - bei der Komplexbildung nicht, was eine Koordination an das Metall-

zentrum ausschließt. Die Bindung der Aminogruppe an das Metallion wird durch Verschiebung der NH-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen bewiesen.

In Tab.3 sind die wichtigsten IR-Banden zusammengestellt.

Die gefundenen Werte stimmen gut mit Literaturdaten vergleichbarer Komplexe^{24,26,29,45)} überein.

Tab.3: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Komplexe 5 - 7 (in KBr)

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{M-Cl}}$
<u>5</u>	3270 s 3200 ss 3135 s	1715 ss	1573 ss	334 m 346 w
<u>6</u>	3280 ss 3200 ss 3130 s	1718 ss	1575 ss	340 s
<u>7</u>	3280 ss 3240 ss 3210 sh 3140 w	1730 sh 1707 ss	1585 s 1570 ss	335 s

1.2.3. ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 5 - 7 wurden auch ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Resonanzsignale wurden durch Vergleich mit Literaturdaten⁴⁶⁾ zugeordnet. Die Breite der Signale für die Amin-Protonen ist durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns bedingt. Bei den Platin(II)-Verbindungen 5 und 7 sind diese Signale wegen der ^1H - ^{195}Pt -Kopplung zusätzlich von Pt-Satelliten umgeben (J ca. 68 Hz).

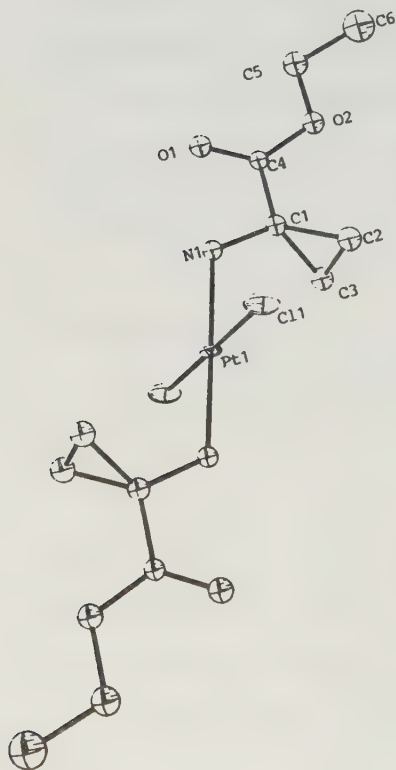
Tab.4: ^1H -NMR-Daten von 5-7 in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel und internem Standard

Verbindung	δ in ppm	Zuordnung
$\text{cis-PtCl}_2(\text{AccOEt})_2$ <u>5</u>	1.245 (T), 6 H 1.39 (M), 4 H 2.20 (M), 4 H 4.176 (Q), 4 H 4.68 (br), 4 H	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ Ring- CH_2 Ring- CH_2 $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ -NH_2
$\text{trans-PdCl}_2(\text{AccOEt})_2$ <u>6</u>	1.248 (T), 6 H 1.48 (M), 4 H 2.14 (M), 4 H 4.165 (Q), 4 H 3.88 (br), 4 H	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ Ring- CH_2 Ring- CH_2 $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ -NH_2
$\text{trans-PtCl}_2(\text{AccOEt})_2$ <u>7</u>	1.245 (T), 6 H 1.40 (M), 4 H 2.20 (M), 4 H 4.163 (Q), 4 H 4.65 (br), 4 H	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ Ring- CH_2 Ring- CH_2 $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ -NH_2

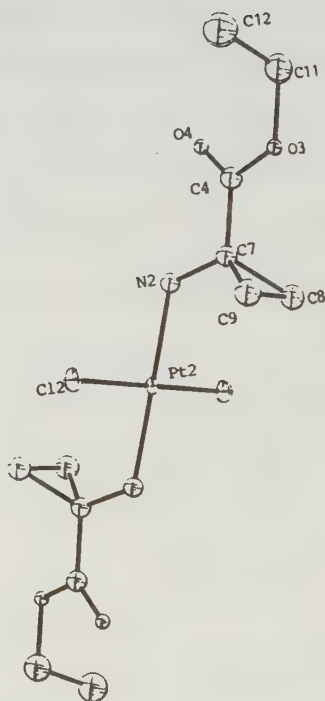
1.2.4. Röntgenstrukturanalyse von 7

Die triklin Elementarzelle ($a=767,0(2)$ pm, $b=1115,8(7)$ pm, $c=1151,1(1)$ pm, $\alpha=63,86(2)^\circ$, $\beta=74,73(3)^\circ$, $\gamma=75,88(1)^\circ$) enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle (s. Abb. 5). Jedes Platinion besitzt eine quadratisch-planare Umgebung mit trans-ständigen Chloro- bzw. Aminliganden. Beide Moleküle besitzen im Rahmen der Standardabweichungen gleiche Bindungsabstände und -winkel, die daher in Tab. 5 und 6 gemittelt wurden. Die Pt-Cl und Pt-N-Abstände (230.3 bzw. 206.0 pm) sind denen im trans-Dichloroamin(glycin)platin(II)-monohydrat⁴⁷⁾ (229 und 203 pm) sehr ähnlich und entsprechen der Erwartung. Die drei Bindungen im Cyclopropanring^{48,49)} sind praktisch gleich lang. Der Durchschnittswert von 150,1(5) pm entspricht den Durchschnittswerten von Cyclopropancarboxamid (149,8 pm)⁵⁰⁾, 1,1-Cyclopropandicarboxamid (150,3 pm)⁵¹⁾, 1,1-Cyclopropandicarbonsäure (151,0 pm)⁵²⁾ bzw. Cyclopropan (151,0 pm)⁵³⁾. In allen zitierten Cyclopropanderivaten mit Akzeptorsubstituenten ist die Bindung zwischen C(2) und C(3) kürzer als die Bindungen C(1)-C(2) bzw. C(1)-C(3), was mit dem Modell von HOFFMANN⁵⁴⁾ durch Wechselwirkung des höchsten besetzten WALSH-Dreiringorbitals ψ_3 mit dem freien, antibindenden Orbital des Akzeptors erklärt wird. Dieser Effekt tritt bei 7 trotz angenäherter "bisectischer" Konformation der Estergruppe nicht auf. Ob dies auf Schwingungsphänomenen beruht - 7 wurde nur bei -90°C vermessen - oder auf der Anwesenheit der Platin-Aminogruppe kann nicht eindeutig geklärt werden, denn durch Koordination der Aminogruppe sollte deren

Donorfunktion weitgehend aufgehoben werden. Alle anderen Abstände entsprechen der Erwartung.



Molekül 1



Molekül 2

Abb. 5: Ansicht von 7; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind weggelassen.

Tab. 5: Bindungsabstände in 7 (pm), aus 2 Molekülen gemittelt.

Pt(1) - Cl(1)	230.3(2)	Pt(1) - N(1)	206.0(4)
N(1) - C(1)	146.9(6)	C(1) - C(2)	149.9(8)
C(1) - C(3)	150.5(8)	C(1) - C(4)	150.3(8)
C(2) - C(3)	150.0(1)	C(4) - O(1)	120.4(7)
C(4) - O(2)	133.7(8)	C(5) - O(2)	147.1(8)
C(5) - C(6)	150.0(1)		

Tab. 6: Bindungswinkel in 7 (°), aus 2 Molekülen gemittelt.

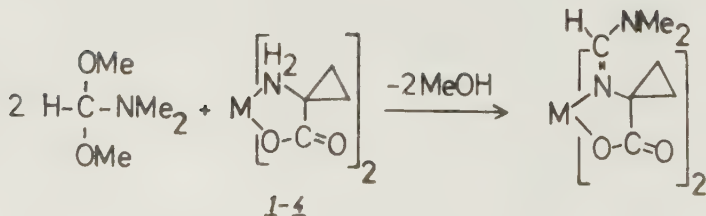
Cl(1) - Pt(1) - N(1)	90.5(2)
Pt(1) - N(1) - C(1)	121.1(4)
N(1) - C(1) - C(3)	119.4(5)
C(2) - C(1) - C(3)	59.9(4)
C(2) - C(3) - C(1)	59.9(4)
C(3) - C(1) - C(4)	118.5(5)
C(1) - C(4) - O(1)	123.0(4)
N(1) - Pt(1) - Cl(1a)	89.5(2)
N(1) - C(1) - C(2)	119.8(5)
N(1) - C(1) - C(4)	111.0(4)
C(1) - C(2) - C(3)	60.3(4)
C(2) - C(1) - C(4)	119.7(5)
C(1) - C(4) - O(2)	113.5(5)
O(2) - C(4) - O(1)	123.6(5)
O(2) - C(5) - C(6)	108.9(7)

1.3. Schiffbasekomplexe von 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäurederivaten mit DMF-Acetal, Brenztraubensäure und Salicylaldehyd

1.3.1. Synthesen

Schiffbasekomplexe aus Brenztraubensäure⁵⁵⁻⁵⁸⁾ bzw. Salicylaldehyd⁵⁹⁾ und α -Aminosäuren spielen als Modells-substanzen für biologische Transaminierungs- und Eliminierungsreaktionen eine wichtige Rolle⁶⁰⁾. Auch bei der Biosynthese von 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure sind Schiffbaseverbindungen¹⁴⁾ beteiligt.

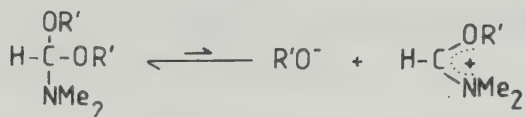
Die Reaktion der Bischelat-Komplexe 1 - 4 mit N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal^{61,62)} liefert die entsprechenden Schiffbasekomplexe 8 - 11:



M= Pt	<u>8</u>
M= Pd	<u>9</u>
M= Ni·2H ₂ O	<u>10</u>
M= Cu·2H ₂ O	<u>11</u>

Abb.6: Synthese der Schiffbasekomplexe 8 - 11

Amidacetale liegen im Gleichgewicht mit Alkoholationen vor:



Obwohl die NH_2 -Gruppe der Aminosäure durch die Koordination am Metall geschützt sein sollte, erfolgt dennoch eine Reaktion mit dem elektrophilen C-Atom des Amidacetals, vermutlich über folgenden Mechanismus:

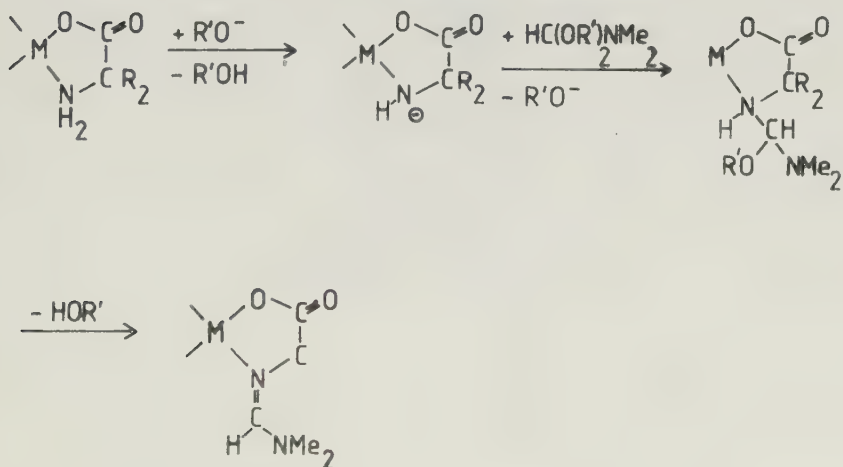
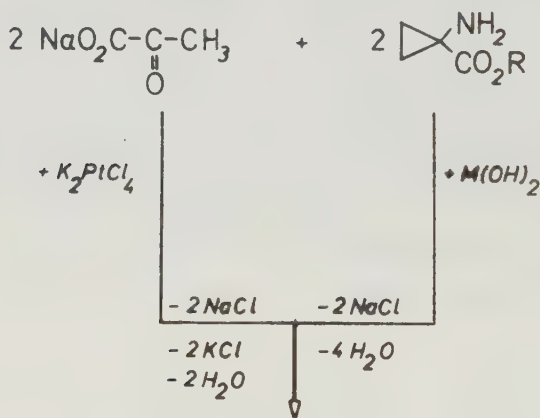


Abb.7: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung der Schiffbasekomplexe 8 - 11

Durch Umsetzung von K_2PtCl_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit Natriumpyruvat und 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäurederivaten gelingt die Synthese der Komplexe 12 - 15 :



M= Pt	R= H	<u>12</u>
M= Pt	R= Et	<u>13</u>
M= Ni·2H ₂ O	R= Et	<u>14</u>
M= Cu·2H ₂ O	R= Et	<u>15</u>

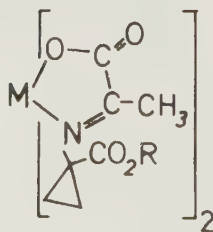


Abb.8: Synthese der Schiffbasekomplexe 12 - 15

Die Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe 10, 11, 14 und 15 enthalten zwei Aqualiganden und sind wie die Glycinato-Verbindungen $\text{M}(\text{GlyO})_2(\text{OH}_2)_2$ ^{63,64} pseudooktaedrisch - mit den Chelatringen in der Ebene - gebaut. Für die Bildung der Schiffbasekomplexe 12 - 15 wird ein typischer TEMPLATE-Mechanismus vorgeschlagen: zunächst koordiniert das Amino-

säurederivat über die NH_2 -Gruppe und Pyruvat über das Carboxylat-Sauerstoffatom an das Metallion. Die reaktiven Gruppen werden dadurch in Nachbarschaft gebracht. Nachfolgende intramolekulare Kondensation der Ketogruppe mit der Aminofunktion führt zum Schiffbasekomplex.

Ähnliche Kondensationsreaktionen an Aminokomplexen, die einen α -Ketocarbonsäure- oder einen ähnlichen Liganden enthalten, wurden in der Literatur bereits beschrieben^{65,66}).

Auch Bis(salicylaldehydato)-Metall-Verbindungen^{59,67} lassen sich mit AccOH -Derivaten zu den Schiffbasekomplexen 16 - 20 umsetzen:

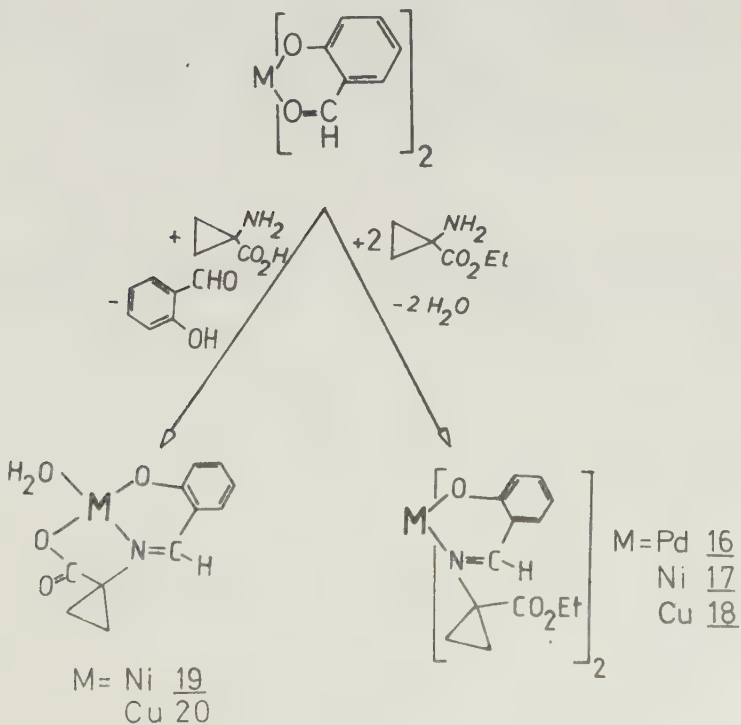
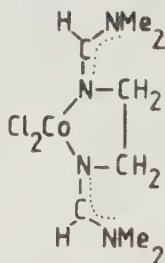


Abb. 9: Synthese der Salicylaldehydato-Schiffbasekomplexe

1.3.2. IR-Spektren

In den IR-Spektren der Verbindungen 8 - 20 (s.Tab.7) fehlen erwartungsgemäß die Absorptionen der NH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen. Die Bande der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung erscheint bei $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$, ist aber meist von der intensiveren Absorption der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung überdeckt. Bei den Komplexen 8 - 11 ist bei ca. 1700 cm^{-1} eine zusätzliche Bande zu erkennen, die in Übereinstimmung mit der bei trans- $\{\text{N},\text{N}'\text{-Bis}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{ethylen}(\text{diammin})\}$ dichloro-cobalt(II) A



A

gefundenen Absorption⁶⁸⁾ dem Strukturelement $\text{N} \equiv \text{C} \equiv \text{NMe}_2$ zugeordnet wird.

H

Tab.7: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von
8 - 20 (in KBr)

Verbindung	V(C=O)	V(C=N)	sonstige
<u>8</u>	1651 sh 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{NMe}_2)$: 1695 sh H
<u>9</u>	1650 sh 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{NMe}_2)$: 1698 sh H
<u>10</u>	1650 sh 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N}=\text{CHNMe}_2)$: 1698 m V(OH) : 3430 s
<u>11</u>	1645 sh 1635 ss	verdeckt	$\nu(\text{N}=\text{CHNMe}_2)$: 1995 sh V(OH) : 3420 s
<u>12</u>	1716 ss 1640 sh 1625 ss	1675 s	V(OH) : 3420 s
<u>13</u>	1723 ss 1645 sh 1630 w	1682 ss	
<u>14</u>	1725 ss 1625 ss	1660 sh	V(OH) : 3420 s, br
<u>15</u>	1721 ss 1645 s 1610 m	1667 ss	V(OH) : 3550 sh 3470 s
<u>16</u>	1728 sh 1715 ss	1610 ss	V(C=C) : 1604 sh 1530 s
<u>17</u>	1722 s	1630 ss	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1605 sh 1595 s 1528 ss

Fortsetzung Tab.7:

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	sonstige
<u>18</u>	1715 ss	1620 sh	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1605 sh 1535 ss 1525 sh
<u>19</u>	1638 ss	1620 sh	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 ss 1545 s $\nu(\text{OH})$: 3400 s,br
<u>20</u>	1620 ss	1600 ss	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1590 ss 1557 sh 1530 s $\nu(\text{OH})$: 3420 s,br

1.3.3. ^1H -NMR-Spektren

Einige Platin(II)- und Palladium(II)-Schiffbasekomplexe wurden auch ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Wegen des schnellen H/D-Austauschs wird bei 12 kein Resonanzsignal für das Carboxylatproton gefunden.

Tab.8: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 12, 13 und 16 in $\text{d}^6\text{-DMSO}$ als Lösungsmittel und internem Standard.

Verbindung	δ in ppm	Zuordnung
<u>12</u>	.1.53 (M) 1.68 (M) 8H 2.05 (S) 6H	Cyclopropyl- CH_2 Pyruvat- CH_3
<u>13</u>	1.187 (T) 6H 1.634 (M) 1.748 (M) 8H 2.056 (S) 6H 4.175 (Q) 4H	Ester- CH_3 Cyclopropyl- CH_2 Pyruvat- CH_3 Ester- CH_2
<u>16</u>	1.119 (T) 6H 1.60 (M) 8H 4.07 (Q) 4H 6.607 (M) 7.378 (M) 8H 8.048 (S) 2H	Ester- CH_3 Cyclopropyl- CH_2 Ester- CH_2 Aromat-H Azomethin-H

2. Komplexe mit α,β -Dehydroaminosäure- und α -Iminosäure- estern

2.1. Einleitung und Literaturübersicht

Aufgrund der Cyclopropan-Ethylen-Analogie^{69,70)} erscheint die Untersuchung des Koordinationsverhaltens α,β -ungesättigter α -Aminosäurederivate ebenfalls interessant.

α,β -Dehydroaminosäuren^{71,72)} sind in den letzten Jahren als Zwischenstufen bei der Biosynthese von Penicillinen und Cephalosporinen⁷³⁾ sowie als Komponenten antibiotischer Peptide⁷⁴⁾ erkannt worden. So enthalten Nisin, Subtillin und das tuberkulostatisch wirkende Capreomycin in der Peptidkette eine Dehydroalanineinheit. Wegen ihres prochiralen α -C-Atoms sind Dehydroaminosäurederivate außerdem für die asymmetrische Hydrierung in Gegenwart optisch aktiver Metallkomplekxkatalysatoren von großem Interesse⁷⁶⁻⁷⁹⁾.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Substanzklasse hatten die Entwicklung mehrerer Synthesemethoden zur Folge^{71,72)}, von denen die meisten N-Akzeptorsubstituierte Derivate liefern. Komplexe mit N-Acylsubstituierten Dehydroaminosäureestern wurden an Eisencarbonyl⁻⁸⁰⁾, Rhodium- und Iridium^{-81,82)} Phosphin-Verbindungen beschrieben, wobei die Liganden über die C=C-Doppelbindung und das Amid-C=O koordiniert sind. Zur Koordination von Dehydroaminosäureestern an Übergangsmetalle wie Palladium(II), muß die Aminogruppe in ungeschützter Form vorliegen oder sehr leicht abspaltbare Schutzgrup-

pen tragen. Synthesen freier α,β -Dehydroaminosäureester sind in den letzten Jahren von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben worden.

MATSUMOTO⁸³⁾ berichtet über die Acidolyse von N-formylierten Dehydroaminosäureestern in nicht wässriger Lösung. Aus den dabei anfallenden Hydrochloriden können die Ester mit Basen freigesetzt werden. SHIN synthetisiert die freien Ester durch Reduktion von α,β -ungesättigten α -Nitro⁸⁴⁾ und -Azido^{85,86)}-Estern mit Al/Hg. Eine verbesserte Synthese von α -Azidozimtsäureestern und ihre kathodische Reduktion zu den ungesättigten Aminosäurederivaten wurde von KNITTEL⁸⁷⁾ publiziert. Auch durch Addition von Ammoniak an Acetylendicarbonsäureester sind ebenfalls Dehydroaminosäurederivate synthetisierbar.⁸⁸⁾ Einen einfachen Zugang zu α -Imino- und Dehydroaminosäureestern fanden SCHMIDT⁸⁹⁾ und POISEL⁹⁰⁾ durch N-Chlorierung und -Dehydrochlorierung von α -Aminosäureestern. Die Kondensation von α -Ketocarbonsäuren mit Benzylcarbamit und anschließende Cyclisierung mit Thionylchlorid führt zu N-Carboxy- α -Dehydroaminosäureanhydriden. Durch Alkoholyse erfolgt eine Ringöffnung, wobei die freien Dehydroaminosäureester entstehen⁹¹⁾. Die Lewis-Säure katalysierte Addition von CH-aciden Verbindungen an Ethylcyanoformat liefert direkt freie Dehydroaminosäureester⁹²⁾.

Bis auf die zuletzt beschriebene Reaktion stellen die oben aufgeführten Synthesen keine allgemein anwendbaren Darstellungsmethoden dar. Besonders Dehydroaminosäureester mit aliphatischen Resten sind nur bei tieferen Temperaturen stabil und tautomerisieren leicht zur Iminoform. Bereits bei Raum-

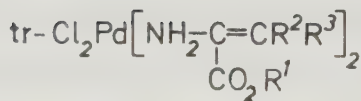
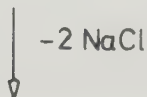
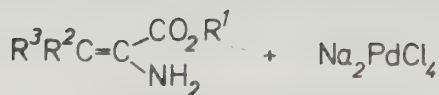
temperatur können Imidazolinone als Dimerisierungsprodukte isoliert werden⁹⁰⁾. Da α,β -Dehydroamino-säureester sowohl ein Michael-System als auch eine Enaminstruktur enthalten, ist ihre Reaktivität stark erhöht, sodaß häufig Polymerisations- und Hydrolysereaktionen beobachtet werden.

Die Gleichgewichtslage der Enamin-Imin-Tautomerie ist lösungs- mittel- und temperaturabhängig. Untersuchungen ergaben, daß alle strukturellen Veränderungen, die das Enaminsystem an Elektronen verarmen lassen, zu einer Stabilisierung der Enaminform führen⁹³⁾. Die meisten bekannten stabilen Enamine haben daher am α -C-Atom elektronenziehende Substituenten⁹⁴⁾. Ein weiteres Prinzip zur Stabilisierung der Enaminstruktur ist die Einbeziehung in ein konjugiertes System. Daher zeichnen sich Dehydrophenylalaninester und die von OHNO⁹²⁾ beschriebenen Verbindungen durch größere Stabilität aus.

2.2. Komplexe mit N-koordinierten Dehydroaminosäureestern

2.2.1. Synthese von Palladium(II)-Komplexen

SARGESON et al.⁹⁵⁾ beschreiben mit einer Vielsmeier-Haack-Reaktion an einem Cobalt(III)-glycinatokomplex die Darstellung eines chelatgebundenen α,β -Dehydroaminosäurederivats. Die basenkatalysierte Eliminierung von an Kobalt(III) koordiniertem O-Acetyl und O-Sulfonylserin lieferte nicht den erwarteten Dehydroalaninkomplex, sondern chelatgebundenes α -Iminopropionat⁹⁶⁾. Das komplexchemische Verhalten freier α,β -Dehydroaminosäureester wurde bisher noch nicht untersucht. Die Umsetzung von Dehydrophenylalaninestern und β,β -Diacetyl- α -aminoacrylsäureethylester mit Palladium(II)-Verbindungen liefert die ausschließlich über die Aminogruppe koordinierten trans-Dichloro(bis-Dehydroaminosäureester)-Palladium(II)-Komplexe 21 -24 (s. Abb. 10). Das Koordinationsverhalten dieser Liganden gleicht daher - trotz ihres Enamincharakters und der dadurch verminderten Basizität der Aminogruppe⁹⁰⁾ - den α -Aminosäureestern, von denen zahlreiche Palladium(II)-Komplexe bekannt sind²⁹⁾.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³
<u>21</u>	Me	H	Ph
<u>22</u>	Et	H	Ph
<u>23</u>	Et	H	p-MeO-C ₆ H ₄
<u>24</u>	Et	COMe	COMe

Abb. 10: Synthese von trans-Cl₂Pd(Dehydroaminosäureester)₂

2.2.2. Umsetzung von Dehydrophenylalaninmethylester
mit $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$

Carbonylmetallkomplexe mit " schwach koordinierenden Anionen " ⁹⁷⁾ wie z.B. FAsF_5^- ⁹⁸⁾, FPF_5^- ⁹⁹⁾, OTeF_5^- ¹⁰⁰⁾ oder FBF_3^- ¹⁰¹⁻¹⁰³⁾ sind in der letzten Zeit ein vielbeachtetes Forschungsgebiet. Diese sog. " Metallorganischen Lewis-Säuren " verhalten sich wie koordinativ und elektronisch ungesättigte 16-Elektronensysteme. Die Substitution dieser Anionen durch neutrale Donorliganden führt unter sehr milden Bedingungen zu kationischen Carbonylkomplexen. So wurden z.B. ausgehend von $(\text{CO})_5\text{ReBF}_3$ durch Umsetzung mit verschiedenen Donoren bereits eine Reihe von Komplexen der Art $[(\text{CO})_5\text{ReL}]^+ \text{BF}_4^-$ erhalten ¹⁰¹⁻¹⁰⁵⁾.

Auch Dehydrophenylalaninmethylester läßt sich an diesen Rhenium-Komplex binden. Von den drei Koordinationsmöglichkeiten wählt das Metallatom ausschließlich die Aminogruppe:

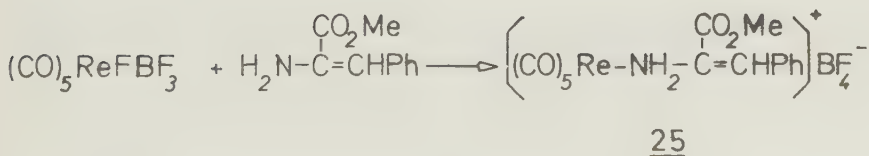


Abb. 11: Synthese von 25

2.2.3. IR-Spektren

Wie bei den Palladium(II)-Aminosäureesterkomplexen²⁹⁾ beweist die Verschiebung der NH-Valenzschwingung des Liganden zu tieferen Wellenzahlen die Koordination der NH_2 -Gruppe. Die Schwingungen der C=O und C=C-Gruppe bleiben unbeeinflusst, sodaß eine Koordination ausgeschlossen werden kann. Im Pd-Cl-Valenzschwingungsbereich findet man nur eine Bande, was auf eine trans-Anordnung der Liganden schließen läßt. Bei 25 wird die Koordination des Liganden außerdem durch das Fehlen der charakteristischen Absorptionen eines koordinierten BF_4^- -Anions¹⁰⁴⁾, sowie durch das Erscheinen der typisch breiten Bande des unkoordinierten BF_4^- -Anions bei ca. 1050 cm^{-1} belegt. Das Carbonylaufspaltungsmuster weist den Komplex als elektronenarmes Pentacarbonyl aus. Charakteristisch IR-Daten sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab.9: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 21 - 25 (in KBr)

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	δ_{NH}	sonstige
<u>21</u>	3270 s 3170 s 3110 s	1724 ss	1645 s	1578 s 1568 sh	348 s $\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>22</u>	3275 s 3175 s 3110 s	1720 ss	* 1643 s	1578 s 1565 sh	347 m $\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>23</u>	3278 ss 3190 ss	1700 ss	1648 s	1580 m	343 s $\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>24</u>	3230 sh 3150 ss	1732 ss	1655 sh ^{*1}	1585 sh	330 w $\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>25</u> ^{*2}	3290 s 3225 s 3140 m	2162 s ^{*3} 2100 s ^{*3} 2050 sh ^{*3} 2005 s ^{*3} 1987 sh ^{*3} 1718 ss	1650 s	1583 ss	1065 s, br $\nu_{\text{F-B}}$

*1 Überlagert von (C=O), *2 in Nujol, *3 in CH_2Cl_2

2.2.4. ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 21 - 25 wurden zusätzlich durch ihre ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Die Resonanzsignale der Liganden bleiben bis auf die der Aminogruppe durch die Koordination weitgehend unbeeinflusst. Die NH_2 -Resonanz wird, wie bei koordinierten gesättigten Aminosäuren, zu etwas höherem Feld verschoben. Wegen des ^{14}N -Quadrupolkerns tritt eine Verbreiterung auf.

Charakteristische Signale, die durch Vergleich mit den unkoordinierten Liganden zugeordnet wurden, sind in Tab. 10 aufgeführt.

Tab. 10: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 21 - 25 (Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Lösungsmittel	R ¹	R ²	R ³	NH ₂
<u>21</u>	d ⁶ -DMSO	3.76 S, 3H	6.21 S, 1H	7.5-7.2 M, 5H	5.10 br, 2H
<u>22</u>	d ⁶ -Aceton	4.32 Q, 2H 1.36 T, 3H	6.30 S, 1H	7.5-7.2 M, 5H	5.28 br, 2H
<u>23</u>	d ⁶ -DMSO	4.21 Q, 2H 1.27 T, 3H	6.25 S, 1H	7.51-7.42 M, 2H 6.97-6.87 M, 2H 3.75 S, 3H	4.87 br, 2H
<u>24</u>	d ⁶ -DMSO	4.17 Q, 2H 1.23 T, 3H	3.58 S, 3H 2.28 S, 3H		- *1
<u>25</u>	CD ₂ Cl ₂	4.00 S, 3H	7.35 S, 1H	7.5 M, 5H	5.34 br, 2H

*1 war nicht zu erkennen

2.3. Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit α,β -Dehydro-aminosäureestern

2.3.1. Synthesen

OHNO⁹²⁾ beschreibt mit der Lewis-Säure-katalysierten Addition von methylenaktiven Verbindungen an Ethylcyanoformat einen einfachen Zugang zu freien α,β -Dehydroaminosäureestern. Diese Reaktion gelingt z.T. auch mit Benzylcyanoformat.

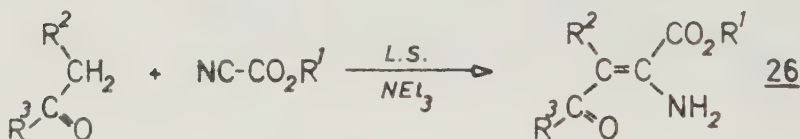
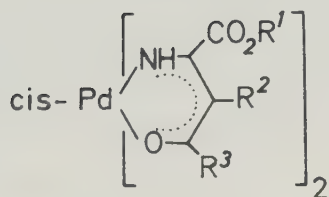
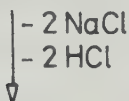
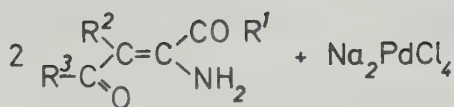


Abb. 12: OHNO's Synthese freier Dehydroaminosäureester

Diese Verbindungen enthalten eine β -Ketoamineinheit und können als zu β -Diketonen isoelektronische Systeme aufgefaßt werden. Sowohl von β -Diketonen^{34,106)} als auch von β -Ketoaminen¹⁰⁷⁾ sind eine Reihe von Palladium(II)-Chelatkomplexen bekannt. Die dargestellten α,β -Dehydroaminosäureester zeigen ähnliches Koordinationsverhalten (s. Abb. 13).

Die cis-Anordnung der Liganden wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von 28 gesichert (s. 2.3.4.).



27 - 32

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
<u>27</u>	Et	CO ₂ Me	OMe
<u>28</u>	Et	CO ₂ Et	OEt
<u>29</u>	Et	COMe	OEt
<u>30</u>	CH ₂ Ph	CO ₂ Me	OMe
<u>31</u>	CH ₂ Ph	CO ₂ Et	OEt
<u>32</u>	CH ₂ Ph	COMe	OEt

Abb. 13: Synthese von Pd(II)-Bischelatkomplexen mit
α,β-Dehydroaminosäureestern als Liganden

2.3.2. IR-Spektren

Durch die Koordination der Dehydroaminosäureester an das Metallion wird die Lage der NH-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen verschoben¹⁰⁸⁾. Die Zahl der Banden verringert sich durch die Deprotonierung. Wie für β -Ketoamine und ihre Chelatkomplexe ist der Bereich von $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ besonders aussagekräftig. Die Bande der C=C-Valenzschwingung, die im freien Liganden bei $1630 - 1600\text{ cm}^{-1}$ liegt^{109,110)}, verschiebt sich durch die Koordination zu tieferen Wellenzahlen, da durch Delokalisation der negativen Ladung der Doppelbindungscharakter vermindert wird. Man findet sie zusammen mit der V(C=N)-Valenzschwingung wie bei vergleichbaren β -Ketoaminkomplexen¹¹¹⁾ im Bereich von $1590 - 1570\text{ cm}^{-1}$. Die C=O-Gruppe der zur Aminoinheit cis-ständigen Esterfunktion absorbiert im freien Liganden wegen H-Brückenbildung bei etwas tieferen Wellenzahlen¹¹²⁾. Durch Koordination der Estergruppe an Palladium(II) und durch Delokalisation der negativen Ladung wird dieser Effekt weiter **verstärkt**, sodaß die intensive C=O-Valenzschwingung bei $1670 - 1680\text{ cm}^{-1}$ der koordinierten Estergruppe¹¹³⁾ zugeordnet wird.

Die IR-Daten der Komplexe 27 - 32 (s. Tab.11) stehen in völliger Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

Tab. 11: Charakt. IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe
27 - 32 (in KBr).

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ koordin.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
<u>27</u>	3322 ss 3262 ss	1739 ss 1720 ss	1675 s	1573 ss
<u>28</u>	3285 ss 3243 sh	1740 ss 1730 sh	1670 ss	1572 ss
<u>29</u>	3278 ss 3232 s	1740 ss 1710 sh	1678 s	1564 ss
<u>30</u>	3281 ss 3260 sh	1740 sh 1730 ss 1712 sh	1675 ss	1580 ss
<u>31</u>	3272 s	1730 ss 1710 sh	1670 s	1570 ss
<u>32</u>	3277 ss	1785 sh 1735 ss 1710 sh	1680 sh	1567 ss

2.3.3. ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 27 - 32 wurden zusätzlich ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Im Vergleich zu den freien Liganden sind keine signifikanten Shifts der ^1H -Signale zu erkennen. Die Resonanzlage des NH-Protons verschiebt sich zu etwas höherem Feld. Da nur mehr ein Proton am N-Atom gebunden ist, und das Signal durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns zusätzlich verbreitert wird, sind diese Signale in einigen Fällen schwierig zu erkennen.

Tab. 12: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) der Verbindungen 27 - 32
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	L.M.	R ¹	R ²	R ³	NH
<u>27</u>	CDCl_3	1.29 T, 3H 4.23 Q, 2H	3.64 S, 3H	3.81 S, 3H	6.29 br, 1H
<u>28</u>	CDCl_3	gegenseitige Überlagerung CH_2 -Quartetts: 4.3 - 4.0 CH_3 -Tripletts: 1.4 - 1.1			6.0 br, 1H
<u>29</u>	CDCl_3	4.4 - 3.9 ψ Sext. 4H 1.4 - 1.1 ψ T , 6H		2.32 S, 3H	7.6 br, 1H
<u>30</u>	d^6 -DMSO	7.36 S, 5H 5.19 S, 2H	3.40 S, 3H	3.74 S, 3H	8.4 br, 1H
<u>31</u>	d^6 -Aceton	7.38 S, 5H 5.18 S, 2H	gegens. Überlagerung CH_2 -Quart.: 4.3-3.8 CH_3 -Tripl.: 1.6-1.1		-
<u>32</u>	d^6 -DMSO	7.38 S, 5H 5.22 S, 2H	2.28 S, 3H	3.93 Q, 2H 1.09 T, 3H	9.4 br, 1H

2.3.4. Röntgenstrukturanalyse von 28

Kristalle von 28 wurden durch Umkristallisation aus einem Ether/Hexan-Gemisch (1:2 v/v) erhalten. In der orthorhombischen Elementarzelle ($a=1818.4(5)$ pm, $b=1492.2(3)$ pm, $c=2039.1(5)$ pm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) besitzt das Palladiumatom eine quadratisch planare Umgebung. Die Chelatliganden sind zueinander cis-ständig angeordnet und bilden mit dem Pd-Zentrum zwei nahezu planare Sechsringe. Die Pd-O-Abstände (199.9 pm) entsprechen denen in β -Diketonato-Komplexen¹¹⁴⁻¹¹⁶), die Pd-N-Abstände (194.2 pm) sind wegen der delokalisierten negativen Ladung etwas kürzer als in Pd-Amin-Komplexen¹¹⁷) (ca. 203 pm). Durch Delokalisation der negativen Ladung erfolgt im Liganden ein gewisser Bindungsausgleich. Die Durchschnittswerte der C-N- (131.6 pm), C-C- (140.5 pm) und der C-O-Bindungslängen (127.0 pm) liegen zwischen den Werten einer Einfach- und Doppelbindung. Alle übrigen Bindungslängen (s. Tab. 13) entsprechen der Erwartung.

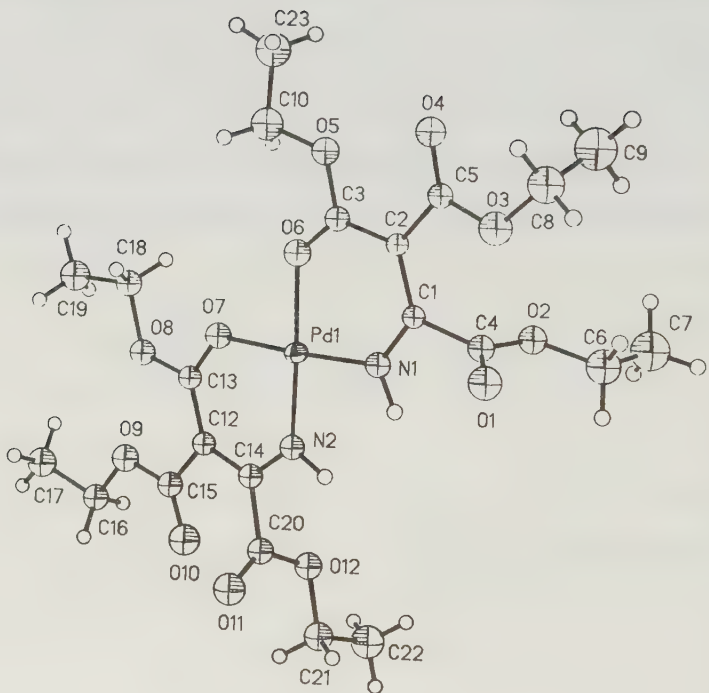


Abb. 14: Molekülstruktur von 28

Tab. 13: Bindungslängen (pm) in 28

Pd(1)-N(1)	195.6(7)	Pd(1)-N(2)	192.7(8)
Pd(1)-O(6)	200.1(7)	Pd(1)-O(7)	199.6(7)
N(1)-C(1)	129.9(11)	N(2)-C(14)	133.3(12)
O(1)-C(4)	118.8(12)	O(2)-C(4)	130.0(12)
O(2)-C(6)	147.9(14)	O(3)-C(5)	133.2(12)
O(3)-C(8)	148.0(15)	O(4)-C(5)	121.2(11)
O(5)-C(3)	132.5(12)	O(5)-C(10)	149.3(15)
O(6)-C(3)	124.2(11)	O(7)-C(13)	129.8(11)
O(8)-C(13)	132.9(11)	O(8)-C(18)	147.1(12)
O(9)-C(15)	128.8(12)	O(9)-C(16)	148.2(12)
O(10)-C(15)	121.4(14)	O(11)-C(20)	120.3(13)
O(12)-C(20)	129.5(12)	O(12)-C(21)	146.7(13)
C(1)-C(2)	141.4(12)	C(1)-C(4)	152.0(13)
C(2)-C(3)	144.4(12)	C(2)-C(5)	144.2(12)
C(6)-C(7)	145.0(20)	C(8)-C(9)	140.6(20)
C(10)-H(10a)	94.5(14)	C(10)-H(10b)	98.1(13)
C(10)-H(10c)	98.1(13)	C(10)-H(10d)	94.3(14)
C(10)-C(23)	145.8(36)	C(10)-C(24)	134.7(32)
H(10a)-C(24)	42.1(28)	H(10b)-H(10c)	10.5(1)
H(10d)-C(23)	53.2(33)	C(12)-C(13)	139.2(13)
C(12)-C(14)	140.1(13)	C(12)-C(15)	148.9(14)
C(14)-C(20)	153.1(14)	C(16)-C(17)	148.3(15)
C(18)-C(19)	148.9(15)	C(21)-C(22)	145.6(17)

Tab. 14: Bindungswinkel (°) in 28

N(1)-Pd(1)-N(2)	92.8(3)	N(1)-Pd(1)-O(6)	89.2(3)
N(2)-Pd(1)-O(6)	177.9(3)	N(1)-Pd(1)-O(7)	176.9(3)
N(2)-Pd(1)-O(7)	90.2(3)	O(6)-Pd(1)-O(7)	87.8(3)
Pd(1)-N(1)-C(1)	128.0(6)	Pd(1)-N(2)-C(14)	128.0(6)
C(4)-O(2)-C(6)	114.9(8)	C(5)-O(3)-C(8)	119.3(9)
C(3)-O(5)-C(10)	118.1(8)	Pd(1)-O(6)-C(3)	128.8(6)
Pd(1)-O(7)-C(13)	126.9(6)	C(13)-O(8)-C(18)	119.9(7)
C(15)-O(9)-C(16)	116.0(8)	C(20)-O(12)-C(21)	114.6(8)
N(1)-C(1)-C(2)	127.2(8)	N(1)-C(1)-C(4)	110.9(7)
C(2)-C(1)-C(4)	121.9(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(7)
C(1)-C(2)-C(5)	120.7(7)	C(3)-C(2)-C(5)	119.6(8)
O(5)-C(3)-O(6)	116.9(8)	O(5)-C(3)-C(2)	116.3(8)
O(6)-C(3)-C(2)	126.8(8)	O(1)-C(4)-O(2)	124.6(9)
O(1)-C(4)-C(1)	124.5(9)	O(2)-C(4)-C(1)	110.6(8)
O(3)-C(5)-O(4)	118.8(8)	O(3)-C(5)-C(2)	112.6(8)
O(4)-C(5)-C(2)	128.4(8)	O(2)-C(6)-C(7)	106.2(10)
O(3)-C(8)-C(9)	106.9(11)	O(5)-C(10)-H(10a)	111.4(11)
O(5)-C(10)-H(10b)	107.3(12)	H(10a)-C(10)-H(10b)	109.0(14)
O(5)-C(10)-H(10c)	106.0(12)	H(10a)-C(10)-H(10c)	104.4(13)
H(10b)-C(10)-H(10c)	6.2(1)	O(5)-C(10)-H(10d)	108.9(12)
H(10a)-C(10)-H(10d)	116.5(15)	H(10b)-C(10)-H(10d)	103.1(12)
H(10c)-C(10)-H(10d)	109.1(13)	O(5)-C(10)-C(23)	108.1(16)
H(10a)-C(10)-C(23)	111.7(17)	H(10b)-C(10)-C(23)	109.3(15)
H(10c)-C(10)-C(23)	115.2(16)	H(10d)-C(10)-C(23)	6.5(12)
O(5)-C(10)-C(24)	111.7(15)	H(10a)-C(10)-C(24)	6.2(12)
H(10b)-C(10)-C(24)	114.2(17)	H(10c)-C(10)-C(24)	109.8(17)
H(10d)-C(10)-C(24)	111.1(17)	C(23)-C(10)-C(24)	106.1(20)
C(10)-H(10a)-C(24)	159.7(40)	C(10)-H(10b)-H(10c)	87.2(8)
C(10)-H(10c)-H(10b)	86.6(8)	C(10)-H(10d)-C(23)	162.0(33)
C(10)-C(23)-H(10d)	11.5(21)	C(10)-C(24)-H(10a)	14.1(28)
H(10a)-H(24a)-C(24)	20.5(14)	C(13)-C(12)-C(14)	121.9(8)
C(13)-C(12)-C(15)	122.2(8)	C(14)-C(12)-C(15)	115.9(8)
O(7)-C(13)-O(8)	113.7(8)	O(7)-C(13)-C(12)	126.8(8)
O(8)-C(13)-C(12)	119.4(8)	N(2)-C(14)-C(12)	125.9(9)
N(2)-C(14)-C(20)	111.6(8)	C(12)-C(14)-C(20)	122.6(8)
O(9)-C(15)-O(10)	122.9(10)	O(9)-C(15)-C(12)	116.7(9)
O(10)-C(15)-C(12)	120.3(9)	O(9)-C(16)-C(17)	105.5(8)
O(8)-C(18)-C(19)	104.2(8)	O(11)-C(20)-O(12)	126.5(10)
O(11)-C(20)-C(14)	120.6(9)	O(12)-C(20)-C(14)	112.4(8)
O(12)-C(21)-C(22)	106.7(9)		

2.4. Palladium(II)-Komplexe mit α -Iminosäureestern

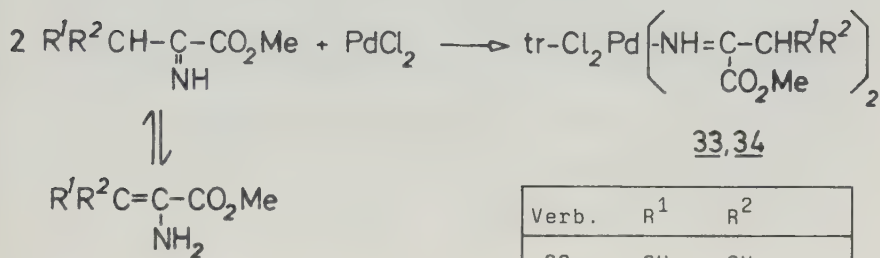
2.4.1. Synthese

α -Iminosäuren spielen in der Natur als Zwischenstufen bei der Transformation von α -Ketocarbonsäuren in α -Aminosäuren eine wichtige Rolle¹¹⁸⁻¹²⁰).

Durch Reaktion von Kobalt(III)-Amin-Komplexen mit Salzen von α -Ketocarbonsäuren gelang SARGESON⁶⁵⁾ die Synthese eines Kobalt-Iminocarboxylato(N,O)-Chelatkomplexes. Auch durch Oxidation von Kobalt-Aminosäurechelatkomplexen mit KMnO_4 konnten koordinierte Iminocarboxylate erhalten werden¹²¹). Molybdänkomplexe mit α -Iminocarboxylat als Chelatliganden lassen sich durch Umsetzung von $\text{cpMo(CO)}_3\text{Cl}$ mit Natriumsalzen von α -Ketocarbonsäuren in Gegenwart von Aminen darstellen¹²²).

α -Iminocarbonsäureester können direkt aus den α -Ketoestern und Aminen bzw. Phosphiniminen synthetisiert werden^{123,124}). Dieses Verfahren ist jedoch nur möglich, wenn keine reaktionsfähigen Methylengruppen neben der Ketogruppe vorhanden sind, da sonst Autokondensationsreaktionen auftreten. Ist diese Komplikation zu erwarten, so ist die N-Chlorierung und anschließende Dehydrochlorierung des entsprechenden α -Aminosäureesters vorzuziehen¹²⁵). Hierbei entstehen bei Verwendung aliphatischer α -Aminosäureester in einer kinetisch kontrollierten Reaktion die α -Iminosäureester, die sich mit Chlorwasserstoff in die Hydrochloride der α,β -Dehydroamino-säureester umlagern⁸⁹⁾. Mit PdCl_2 konnten wir α -Iminosäure-

ester als $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\alpha\text{-Iminosäureester})_2$ abfangen (s. Abb. 15).



Verb.	R ¹	R ²
<u>33</u>	CH ₃	CH ₃
<u>34</u>	H	CH(CH ₃) ₂

Abb. 15: Synthese von Pd(II)-Iminosäureester-Komplexen

2.4.2. IR-Spektren

Im Vergleich zu den freien Liganden¹²⁵⁾ wird durch die Koordination über die Iminogruppe die NH-Valenzschwingung zu wesentlich tieferen Wellenzahlen verschoben. Das Auftreten von nur einer Bande schließt die Koordination der tautomeren Form aus, die zwei bis drei Banden für die NH₂-Gruppe aufweisen müßte.

Die Lagen der V-C=O und -C=N-Absorptionen bleiben weitgehend unverändert. Im Valenzschwingungsbereich der Pd-Cl-Schwingung erscheint nur eine Bande, was auf eine trans-Anordnung der Liganden schließen läßt.

Charakteristische IR-Banden der Komplexe 33 und 34 sind in

Tab. 15 aufgeführt.

Tab. 15: Charakt. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 33, 34 (in KBr)

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>33</u>	3168 s	1740 ss	1648 s	346 m
<u>34</u>	3160 s	1740 ss	1647 s	355 w

2.4.3. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 33 und 34 zeigen für die NH-Resonanz einen leichten Hochfeldshift, alle übrigen Signale sind durch die Koordination - im Vergleich zu den freien Liganden - zu etwas tieferem Feld verschoben.

Tab.16: ^1H -NMR-Daten (in ppm) von 33 und 34 (Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	δ in ppm	Zuordnung
<u>33</u> d^6 -Aceton	10.63 S, br, 1H	NH
	4.0 - 3.8 M, 1H	Methin C-H
	3.88 S, 3H	OCH_3
	1.47 D, 6H	CH_3
<u>34</u> d^6 -DMSO	11.4 S, br 1H	NH
	3.79 S, 3H	OCH_3
	3.05 D, 2H	$-\text{CH}_2-$
	1.03 D, 6H	CH_3

2.5. Verwendungsmöglichkeiten einiger dargestellter Komplexe zur Aminosäuresynthese

Da sich sowohl C=C- als auch C=N-Doppelbindungen relativ leicht hydrieren lassen, stellen α, β -Dehydroaminosäure- und α -Iminosäurederivate wichtige Vorstufen für die Synthese von α -Aminosäuren dar. Auch die Komplexe 21, 33 und 34 lassen sich mit Pd/C-Katalysator zu den gesättigten α -Aminosäure-ester-Hydrochloriden unter gleichzeitiger reduktiver Abspaltung des Metalls hydrieren:

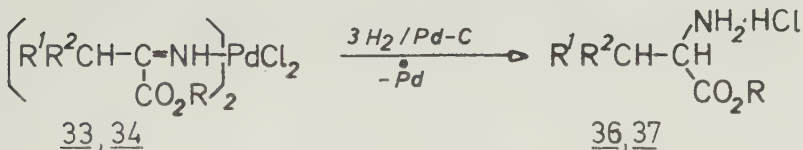
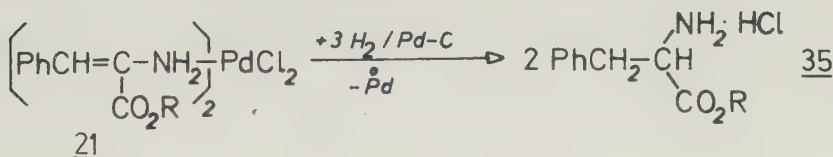


Abb. 16: Hydrierung einiger Palladium(II)-Komplexe

Wegen ihrer prochiralen C-Atome sind diese Verbindungen für die asymmetrische Hydrierung von besonderem Interesse. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die asymmetrische homogene Hydrierung von Acrylsäurederivaten mit Hilfe chiraler Rhodium-Bisphosphankomplexe die am besten untersuchte katalytische Reaktion¹²⁶⁾.

Versucht man bei den Komplexen 21, 33 und 34 durch Verdrän-

gung der Chloroliganden mit chiralen Aminen oder Phosphinen entsprechende kationische Palladium(II)-Komplexe zu synthetisieren - an Dichloro(Bis-Aminosäureester)Platin(II)-Komplexen ist diese Reaktion mit Aminen beschrieben⁴⁾ - , so werden nicht die Chloridionen, sondern die koordinierten ungesättigten Liganden durch die nucleophileren Eintrittsliganden verdrängt. Eine optische Induktion bei der Hydrierung durch zusätzliche Bindung eines chiralen Liganden an das Metallzentrum ist daher auf diese Weise nicht möglich.

3. Platinkomplexe mit Vorstufen von Dehydroaminosäuren

3.1. N-Chlorierung von Pt(II)-Aminosäureesterkomplexen

3.1.1. Synthesen

Die Chlorierung von Platin(II)-Aminkomplexen¹²⁷⁾ wurde erstmals im Jahre 1957 von KUKUSHKIN¹²⁸⁾ beschrieben und führte unter Oxidation des Metalls zu einem Komplex der Formel $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3)\text{Cl}$. Bei der weiteren Umsetzung dieses Produkts mit Chlor wird am Komplex ein Amin-Ligand zum Dichloramid oxidiert. Nachfolgende Arbeiten¹²⁹⁻¹³¹⁾ führten bei der Chlorierung des Komplexes $\text{Pt}(\text{en})(\text{py})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)\text{Cl Cl}_2$ zur Entdeckung, daß die Aminogruppen von koordiniertem Ethylendiamin zu Monochloramingruppen oxidierbar sind:

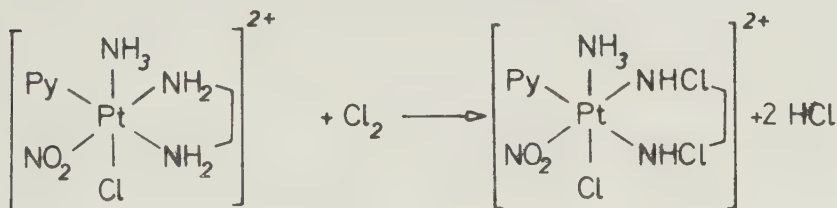
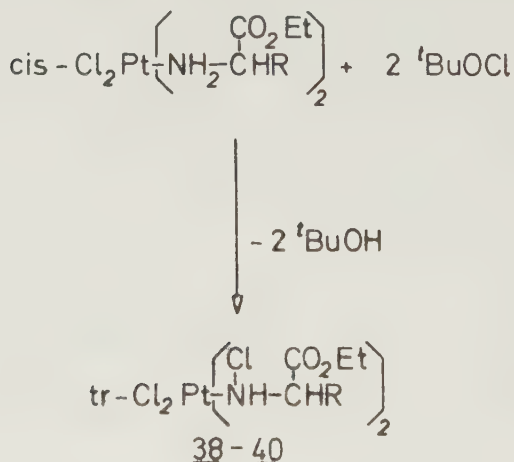


Abb. 17: N-Chlorierung eines Pt-Ethylendiamin-Komplexes

An einer Vielzahl von Platinkomplexen wurde diese Chlorierung von " innersphere " -Ethylendiamin bestätigt¹³²⁾. Die Reaktion muß nicht auf dieser Stufe stehen bleiben, sondern kann zur Dehydrochlorierung, Nitrilbildung oder vollständigen

Abspaltung des Ethylendiamins führen¹³³⁾. Die oxidative Dehydrierung von koordiniertem Ethylendiamin konnte auch an Ruthenium(II)¹³⁴⁾- und Eisen(III)¹³⁵⁾-Komplexen mit Jod bzw. Natriumhypochlorit durchgeführt werden.

Die Oxidation von Platin(II)-Aminosäureester-Komplexen mit Chlor oder Brom führt zu den entsprechenden Platin(IV)-Aminosäureester-Komplexen¹³⁶⁾. Verwendet man statt Chlor das schwächere Oxidationsmittel tert.-Butylhypochlorit, so erfolgt unter sehr milden Bedingungen nur eine N-Chlorierung:



Verbindung	R
<u>38</u>	H
<u>39</u>	CH ₃
<u>40</u>	CH ₂ -CH(Me) ₂

Abb. 18: N-Chlorierung von Pt(II)-Aminosäureesterkomplexen

Eine Oxidation zu Platin(IV)-Aminosäureesterkomplexen kann

durch Vergleich der analytischen Daten (IR, NMR, Cl_2 -Gehalt) ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist die dabei gleichzeitig auftretende cis-trans-Isomerisierung der Komplexe während der N-Chlorierung (s.3.1.2.).

3.1.2. IR-Spektren

Die Verringerung der Zahl der NH-Valenzschwingungen durch die N-Chlorierung ist charakteristisch für diese und vergleichbare Komplexe¹³⁷⁾. Während die Ausgangskomplexe zwei bis drei $\nu(\text{NH})$ -Banden aufweisen, zeigen die N-Chlorierten Komplexe nur eine Bande um 3190 cm^{-1} . Die Lagen der NH-Deformations- und $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung werden - verglichen mit den Ausgangskomplexen - zu etwas tieferen Wellenzahlen verschoben. Im Pt-Cl-Valenzschwingungsbereich erscheint nur eine Bande, was auf eine trans-Anordnung der Liganden schließen läßt.

Tab. 17: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe 38 - 40 (in KBr).

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{Pt-Cl}}$
<u>38</u>	3188 s	1725 ss	1555 m	339 s
<u>39</u>	3190 s	1723 ss	1540 w	341 s
<u>40</u>	3170 s	1718 ss	1535 s	342 s

3.1.3. ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 38 - 40 wurden auch ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit den Daten der eingesetzten Ausgangsverbindungen²⁶⁾ wurden die Signale der N-Cl-Verbindungen zugeordnet. Der wesentlichste Unterschied zeigt sich - wie erwartet - in der Lage der NH-Resonanz, die um ca. 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben wird und wegen des Quadrupolmoments des ^{14}N -Kerns stark verbreitert ist.

Tab. 18: ^1H -NMR-Signale (δ in ppm) der Komplexe 38 - 40
(Lösungsmittel D^6 -Aceton als interner Standard)

Verbindung	α -CH	R	Ester	NH
<u>38</u>	2.84 S, 2H	-	4.26 Q 2H	6.2 br, 1H
<u>39</u>	3.4 Q, 1H	1.69 D, 3H	4.29 Q, 2H 1.29 T, 3H	6.4 br, 1H
<u>40</u>	*	0.98 D, 6H 1.8-2.0 M	4.29 Q 2H 1.30 T, 3H	6.1 br, 1H

* konnte nicht eindeutig zugeordnet werden

3.2. Addition ungesättigter LEUCHS'scher Anhydride an Platin(0)

3.2.1. Synthesen

Im Jahre 1906 entdeckte LEUCHS¹³⁸⁾, daß N-Ethoxycarbonyl-glycylchlorid beim Erwärmen unter Abspaltung von Ethylchlorid zum 1,3-Oxazolin-2,5-dion (Glycin-N-carboxyanhydrid, "LEUCHS-Anhydrid") zersetzt wird. Diese Anhydride können als intramolekulare "gemischte Anhydride" einer in freier Form nicht beständigen "Carbaminsäure" ($\text{HO}_2\text{C-NH-CHR-CO}_2\text{H}$) aufgefaßt werden. Die leichte aminolytische Öffnung dieser Fünfringe wurde schon von LEUCHS¹³⁹⁾ festgestellt. BAILEY¹⁴⁰⁾ setzte diese Verbindungen vorteilhaft zur Peptidsynthese ein. Auch in 4-Stellung ungesättigte Reste tragende Anhydride 41 sind bekannt⁹¹⁾. Diese "ungesättigten Leuchs'schen Anhydride" lassen sich durch Kondensation von Benzylcarbammat mit α -Keto-carbonsäuren und anschließende Cyclisierung mit SOCl_2 darstellen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch bemerkenswerte Stabilität und interessantes Koordinationsverhalten aus.

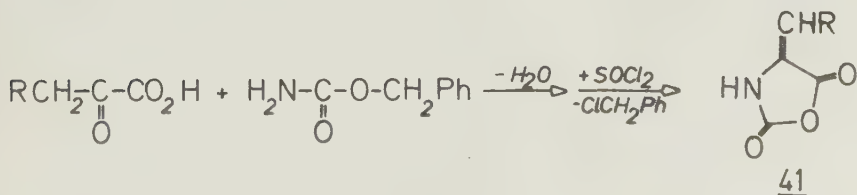
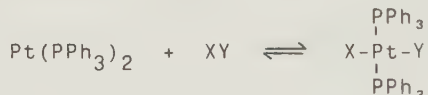


Abb. 19: Synthese von ungesättigten Leuchs'schen Anhydriden

Oxidative Additionsreaktionen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ sind bereits intensiv untersucht worden³⁴⁾. Trotz des hohen Ionisierungspotentials von $\text{Pt}(0)$ (8.20 eV) sind diese Verbindungen sehr reaktiv, da basische Liganden wie Phosphane die Addition an das Metall erleichtern¹⁴¹⁾. Die reaktive Spezies in Lösung ist $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, die in einer geschwindigkeitsbestimmenden Dissoziation aus dem Ausgangskomplex entsteht¹⁴²⁻¹⁴⁴⁾. Die Reaktionen von " $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ " mit Liganden können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- a) Dissoziation des Liganden unter oxidativer Addition an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$:



- b) Addition des Liganden unter formaler Beibehaltung der Oxidationsstufe des Platins :



Für Typ a) sind eine Vielzahl von Beispielen bekannt. Sowohl anorganische¹⁴⁵⁾ als auch organische Säuren (HX)^{146,147)} lassen sich oxidativ addieren.

Alkene und Alkine wirken Platin(0)-Komplexen gegenüber nur als Donoren und nicht als Oxidationsmittel¹⁴⁸⁾, sind also ein Beispiel für Typ b).

Die dargestellten ungesättigten Leuchs'schen Anhydride 41

enthalten Strukturelemente, die für beide Typen von Additionsreaktionen an Platin(0)-Verbindungen Voraussetzung sind.

Bei der Umsetzung mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ werden daher beide Reaktionswege beschrieben (s. Abb. 20):

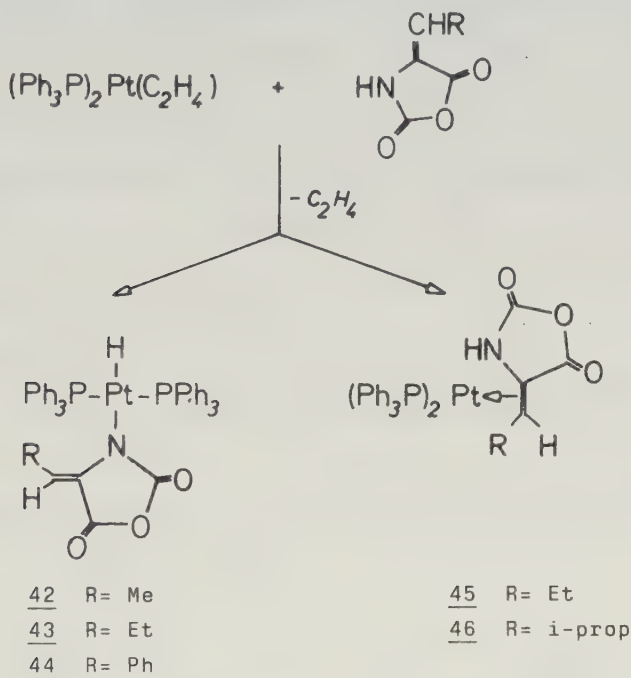


Abb. 20: Addition ungesättigter Leuchs'scher Anhydride an $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$

Während mit R=Me,Ph ausschließlich die oxidativen Additionsprodukte 42 und 44 isoliert werden, liefert R=Et ein Gemisch und R=i-prop nur das π -koordinierte Produkt 46. Dies dürfte auf sterische und Lösungseffekte zurückzuführen sein. Das in ungesättigten Leuchs'schen Anhydriden enthaltene Struk-

turelement $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHR} \end{array}$ ist isoelektronisch zu dem in cyclischen Imiden $\text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Eine Reihe von Übergangsmetallkom-

plexen mit Anionen cyclischer Imide sind bekannt¹⁴⁹⁻¹⁵⁶). ROUNDHILL¹⁵⁷) beschreibt vergleichbare oxidative Additionen von cyclischen Imiden an Platin(0)-Komplexe. Während Succinimid, Phthalimid, Saccharin und Parabansäure oxidativ addieren, wirkt Maleinimid nur als π -Donor und koordiniert ausschließlich über die C=C-Doppelbindung.

3.2.2. IR-Spektren

Die oxidativen Additionsprodukte 42 - 44 weisen eine Bande um 2180 cm^{-1} auf, die der Pt-H-Valenzschwingung zugeordnet wird¹⁵⁸). Die im unkoordinierten Liganden auftretende NH-Valenzschwingung fehlt in diesen Komplexen, was die Dissoziation der N-H-Bindung beweist. Wie bei der oxidativen Addition cyclischer Imide^{157,159}) verschiebt sich die Lage der C=O-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen. Das Auftreten von zwei charakteristischen IR-Absorptionen zwischen $1800-1700 \text{ cm}^{-1}$, die der symmetrischen und antisymmetrischen C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden, ist charakteristisch für N-koordinierte cyclische Imidationen¹⁵¹).

Auch die Lage der C=C-Valenzschwingung verschiebt sich geringfügig zu etwas tieferen Wellenzahlen, was auf den elektronenziehenden Effekt der Bis(Triphenylphosphan)Platin(II)-Gruppe

zurückgeführt wird.

Bei den π -gebundenen Komplexen 45 und 46 fehlen die Pt-H-Valenzschwingungen. Sie enthalten - wie die freien Liganden - die NH-Valenzschwingung. Charakteristisch ist das Fehlen der C=C-Valenzschwingung im olefinischen Bereich zwischen $1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Koordination wird diese Bande zu tieferen Wellenzahlen verschoben¹⁵⁷⁾. Durch Überlagerung mit den intensiven Banden der Triphenylphosphangruppen kann sie jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Verschiebung der C=O-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen ist nicht so stark wie bei den oxidativen Additionsprodukten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den IR-Daten von π -koordiniertem Maleinimid^{152,157)}.

Charakteristische IR-Daten der Komplexe 42 - 46 sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tab. 19: Charakt. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 42 - 46
(in KBr)

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{Pt-H}}$
<u>42</u>	-	1787 ss 1726 ss	1655 ss	2180 m
<u>43</u>	-	1794 ss 1737 ss	1650 sh 1630 m	2185 w
<u>44</u>	-	1790 ss 1734 ss	1651 ss	2183 m
<u>45</u>	3300 m	1805 ss 1736 ss	-	-
<u>46</u>	3310 s	1810 ss 1738 ss	-	-

3.2.3. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von 42 - 44 zeigen im Hochfeldbereich typische Signale für Hydridwasserstoffatome. Durch Kopplung mit den ^{31}P -Kernen spalten sie in ein Triplet auf, was die trans-Konfiguration dieser Komplexe belegt (s. Abb. 21). Die Kopplungskonstanten von ca. 13 Hz sind typisch für derartige Phosphan-Platin(II)-Hydride¹⁶⁰. Die Triplets sind von ^{195}Pt Satelliten umgeben.

Wegen der schlechten Löslichkeit ergaben die Komplexe 45 und 46 keine aussagekräftigen NMR-Spektren.

Tab. 20: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 42 - 44 (Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung (L.M.)	R	$\text{H}-\text{C}=\text{C}$	Pt-H	J(Hz)
<u>42</u> (CDCl_3)	2.10 D, 3H	5.03 Q, 1H	-15.28 T, 1H	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.55$ $^1J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 967$
<u>43</u> (CD_2Cl_2)	1.09 T, 3H 2.27 M, 2H	*	-15.30 T, 1H	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.68$ $^1J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 965$
<u>44</u> (CDCl_3)	verdeckt	5.26 S, 1H	-16.06 T, 1H	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.43$ $^1J_{\text{H}-^{195}\text{Pt}} = 998$

* war nicht zu erkennen

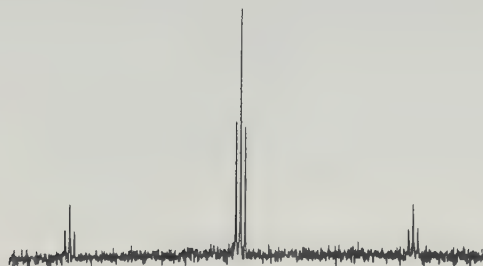


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von 44 (Hydridbereich)

3.2.4. ^{31}P -NMR-Spektren

Die trans-Konfiguration der oxidativen Additionsprodukte wird auch durch die ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt. Diese zeigen nur jeweils ein Signal, das von ^{195}Pt -Satelliten umgeben ist. Die ^{31}P -Kerne sind also äquivalent und müssen daher trans zueinander stehen. Die $^1J_{^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}}$ -Kopplungskonstanten liegen in der Größenordnung vergleichbarer Komplexe ^{161,162}).

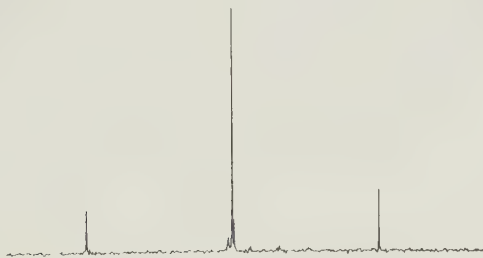


Abb. 22: ^{31}P -NMR-Spektrum von 44

Tab. 21: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten von 42 - 44 (δ in ppm, bezogen auf 85% H_3PO_4)

Verbindung (L.M.)	δ (ppm)	$J_{\text{H}_{\text{Pt-P}}}$ (Hz)
<u>42</u> (CDCl_3)	34.06 S	3054
<u>43</u> (Toluol)	28.20 S	3053
<u>44</u> (Toluol)	28,56 S	3052

3.2.5. Röntgenstrukturanalyse von 44

Die Röntgenstrukturanalyse von 44 (s.Abb.23) belegt die Koordination des ungesättigten Leuchs'schen Anhydrids über das deprotonierte Stickstoff-Atom. Wie bereits aus den NMR-Spektren abgeleitet wurde, stehen die Triphenylphosphanliganden trans zueinander. Der Heterocyclus ist weitgehend planar gebaut und steht senkrecht auf der Koordinationsebene $\text{P}_2\text{Pt}(\text{H})\text{N}$, wie es häufig bei ähnlichen Komplexen gefunden wird¹⁶³.

Der auffällig große Pt-N-Bindungsabstand von 215.1 pm (s.Tab.22) ist auf den starken trans-Einfluß des Hydridliganden zurückzuführen. Alle übrigen Bindungsabstände entsprechen der Erwartung.

Der im Vergleich zum theoretischen P-Pt-P Winkel von 180° stark verkleinerte Winkel ($163,6^\circ$) zeigt ein Zusammenwandern der Triphenylphosphangruppen in Richtung des sterisch anspruchslosen Hydridliganden. Ähnlich kleine Winkel findet man z.B. in $\text{tr}-(\text{PPh}_3)_2\text{Hpt-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{array}$ (162) sowie in $\text{Hpt}(\text{PhHNNC}_3\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$ (164).

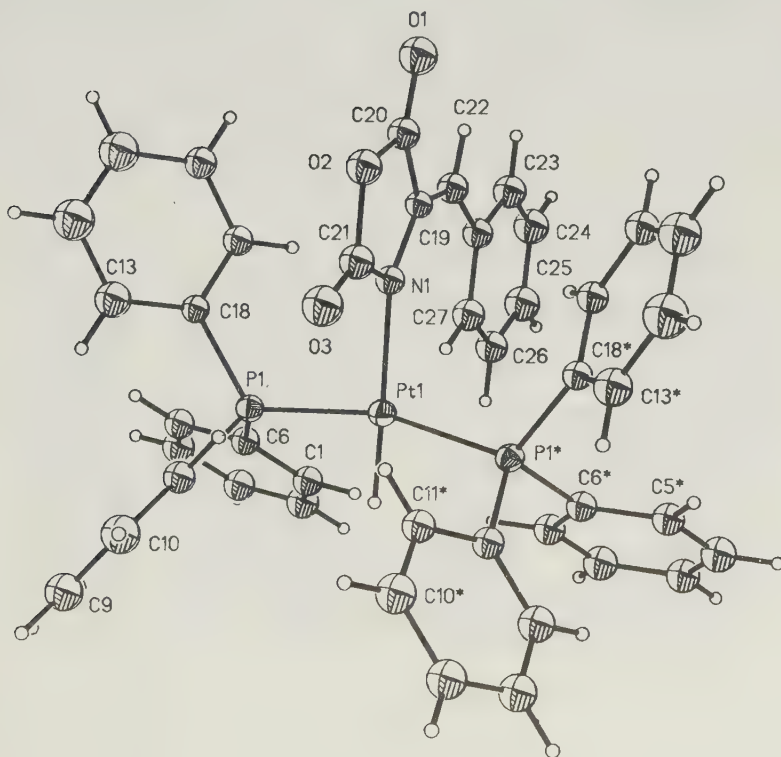


Abb. 23: Molekülstruktur von 44

Tab. 22: Bindungslängen (pm) in 44

Pt(1)-P(1)	229.3(3)	Pt(1)-N(1)	215.1(14)
Pt(1)-H(50)	146.8(93)	Pt(1)-P(1a)	229.3(3)
P(1)-C(6)	183.4(9)	P(1)-C(12)	181.7(9)
P(1)-C(19)	182.2(9)	N(1)-C(19)	139.5(22)
N(1)-C(21)	134.9(24)	C(19)-C(20)	143.6(25)
C(19)-C(22)	130.0(26)	C(20)-O(1)	121.4(25)
C(20)-O(2)	138.4(23)	C(21)-O(2)	144.0(25)
C(21)-O(3)	118.0(26)	C(22)-C(28)	151.9(26)
C(23)-C(24)	138.7(24)	C(23)-C(28)	138.7(25)
C(24)-C(25)	138.7(28)	C(25)-C(26)	138.7(27)
C(26)-C(27)	138.7(23)	C(27)-C(28)	138.7(24)

Tab. 23: Bindungswinkel (°) in 44

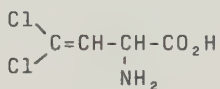
P(1)-Pt(1)-N(1)	97.1(1)	P(1)-Pt(1)-H(50)	82.7(3)
N(1)-Pt(1)-H(50)	176.9(39)	P(1)-Pt(1)-P(1a)	163.6(2)
N(1)-Pt(1)-P(1a)	97.1(1)	H(50)-Pt(1)-P(1a)	82.7(3)
Pt(1)-P(1)-C(6)	115.1(3)	Pt(1)-P(1)-C(12)	108.7(3)
Pt(1)-P(1)-C(18)	117.0(3)	P(1)-C(6)-C(1)	120.0(2)
P(1)-C(6)-C(5)	120.0(2)	P(1)-C(12)-C(7)	122.8(3)
P(1)-C(12)-C(11)	117.2(3)	P(1)-C(18)-C(13)	122.0(3)
P(1)-C(18)-C(17)	117.9(3)	Pt(1)-N(1)-C(19)	139.3(11)
Pt(1)-N(1)-C(21)	112.4(12)	C(19)-N(1)-C(21)	108.3(15)
N(1)-C(19)-C(20)	108.0(15)	N(1)-C(19)-C(22)	133.6(17)
C(20)-C(19)-C(22)	118.5(17)	C(19)-C(20)-O(1)	132.2(18)
C(19)-C(20)-O(2)	107.5(16)	O(1)-C(20)-O(2)	120.3(16)
N(1)-C(21)-O(2)	109.8(17)	N(1)-C(21)-O(3)	134.1(20)
O(2)-C(21)-O(3)	116.1(17)	C(20)-O(2)-C(21)	106.5(14)
C(19)-C(22)-C(28)	138.5(18)	C(24)-C(23)-C(28)	123.1(18)
C(23)-C(24)-C(25)	118.0(19)	C(24)-C(25)-C(26)	118.0(19)
C(25)-C(26)-C(27)	123.2(18)	C(26)-C(27)-C(28)	118.6(17)
C(22)-C(28)-C(23)	119.6(15)	C(22)-C(28)-C(27)	122.2(15)
C(23)-C(28)-C(27)	118.2(16)		

4. Komplexe mit anderen ungesättigten α -Aminosäuren

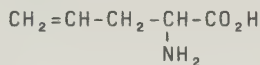
4.1. Synthesen

α -Aminosäuren mit ungesättigten Resten in β - oder γ -Stellung weisen interessante biologische Eigenschaften auf.

Wie andere halogenierte Aminosäuren¹⁶⁵⁻¹⁶⁷) ist auch Dehydroarmentomycin A



A



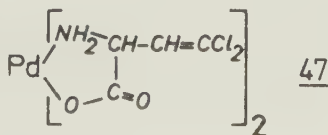
B

antibakteriell wirksam¹⁶⁸).

Allylglycin B wirkt als Inhibitor der Glutamatdecarboxylase¹⁶⁹).

Komplexe von beiden sind bisher nicht bekannt.

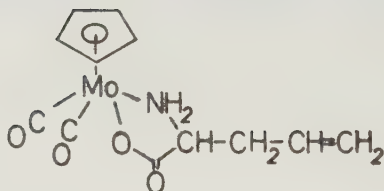
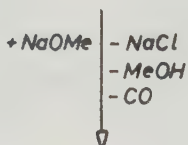
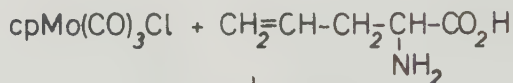
Durch Umsetzung von Na_2PdCl_4 mit Dehydroarmentomycin entsteht der erwartete Bischelat-Pd(II)-Komplex 47.



Platin(II)-Salze werden unter den gleichen Bedingungen zu elementarem Pt(0) reduziert.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ liefert mit Allylglycin einen quadratisch pyramidal gebauten Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-Komplex 48 (s. Abb. 24), bei dem das Aminosäureanion wie bei vergleichbaren Komplexen¹⁷⁰) als Chelatligand über die Aminogruppe und

das Carboxylat-Sauerstoffatom koordiniert ist. Bei Komplexen dieses Typs ist das Metallion ein Chiralitätszentrum.



48

Abb. 24: Synthese des Molybdänkomplexes 48

4.2. IR-Spektren

Die beiden $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden des Komplexes 48 mit nahezu gleicher Intensität sind typisch für quadratisch-pyramidale Verbindungen mit cis-ständigen CO-Liganden¹⁷⁰⁻¹⁷²). Ebenso sind die $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen von 47 und 48 (s.Tab.24) charakteristisch für zweizähnig(N,O)-koordinierte α -Aminosäureanionen¹⁷³). Die Lagen der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen ändern sich durch die Koordination im Vergleich zu den freien Liganden nicht, was eine Bindung an das Metall über die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ausschließt.

Tab.24: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen 47 und 48 (in KBr)

Verb.	$\nu\text{C-H}$ (cp)	νNH_2	$\nu\text{M}-\underline{\text{C}=\text{O}}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	δNH_2
<u>47</u>	-	3250 s 3207 s 3124 s	-	1650 s	1620 sh	1585 sh
<u>48</u>	3090 sh	3220 m 3110 s	1965 ss 1843 ss	1635 s	1600 sh	1565 sh

5. Palladium(II)-Oximkomplexe

5.1. Synthese aus α -Ketocarbonsäuren und Hydroxylaminderivaten

Der Ursprung der Übergangsmetallchemie mit Oximen läßt sich auf CHUGAEV's Entdeckung¹⁷⁴⁾ der Reaktion von Nickel(II)-Salzen mit Dimethylglyoxim im Jahre 1905 zurückverfolgen. Bis heute hat diese Nachweisreaktion für Nickel(II)-Ionen ihre Bedeutung in der analytischen Chemie behalten.

Die ambidente Oximgruppe kann in Metallkomplexen auf verschiedene Weise über das N-und/oder O-Atom koordiniert sein. Auch eine "side on"-Bindung über das O- und N-Atom ist möglich^{175,176)}. Die Überwiegende Mehrzahl der Metalle bevorzugt N-Koordination.

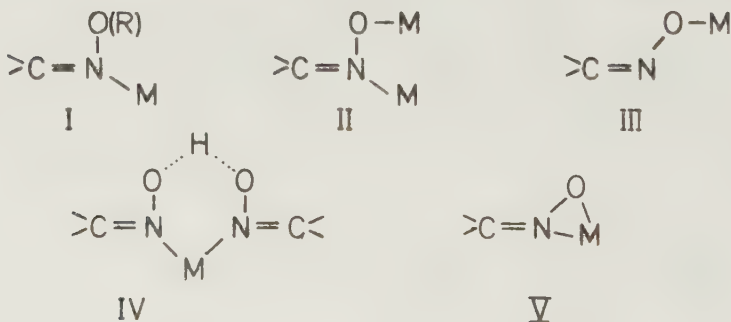
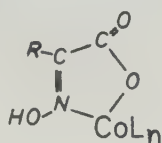


Abb. 25: verschiedene Koordinationsmöglichkeiten von Oximen an Metalle

Oximen von α -Ketocarbonsäuren wird bei der Biosynthese von Nitrilen eine wichtige Rolle zugeschrieben¹⁷⁸⁾. Weiterhin stellen diese Verbindungen interessante Vorstufen für Aminosäuresynthesen dar^{179,180)}. Die reduktive Aminierung von

α -Ketocarbonsäurederivaten in Gegenwart verschiedener Amine mit dem HCo(CN)_5^{3-} -System ist seit längerem bekannt¹⁸¹⁾. Hierbei wird als Zwischenstufe ein Kobalt-Imino-Chelatkomplex diskutiert¹⁸²⁾.



Auch von Nickel(II) und Kupfer(II) sind solche, jedoch nicht näher charakterisierte Chelatkomplexe beschrieben^{183,184)}. Durch Umsetzung der Salze von Oximen verschiedener α -Keto-carbonsäuren mit Na_2PdCl_4 gelingt die Synthese entsprechender Palladium(II)-Bischelatkomplexe 49 - 58 (s. Abb. 26):

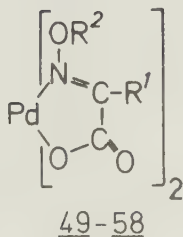
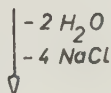
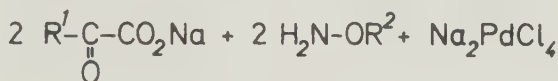


Abb. 26: Synthese der Palladium(II)-Oximkomplexe

Verbindung	R ¹	R ²
<u>49</u>	CH ₃	H · 2H ₂ O
<u>50</u>	CH ₂ Ph	H · 3H ₂ O
<u>51</u>	CH ₂ CH ₃	H · 2H ₂ O
<u>52</u>	CH(CH ₃) ₂	H · 2H ₂ O
<u>53</u>	CH ₃	CH ₃
<u>54</u>	CH ₂ Ph	CH ₃
<u>55</u>	CH ₂ CH ₃	CH ₃
<u>56</u>	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
<u>57</u>	Ph	CH ₃
<u>58</u>	CH ₃	Ph

Fortsetzung Abb. 26: Dargestellte Pd(II)-Oximkomplexe

5.2. IR-Spektren

Die IR-Daten belegen die zweizählige Koordination der Liganden über das Carboxylat-Sauerstoff- und Imino-Stickstoffatom an Palladium(II). Neben der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande (1670 cm^{-1}) ist die Carboxylatbande um 1630 cm^{-1} zu erkennen. Erwartungsgemäß erscheinen im Bereich der NH-Valenzschwingungen keine Banden. Eine Dissoziation der OH-Gruppe des Oxims, wie sie bei Dimethylglyoximkomplexen häufig gefunden wird, kann ausgeschlossen werden, da die dafür charakteristische $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Stretschwingung bei $2200 - 2400\text{ cm}^{-1}$ nicht beobachtet wird^{185,186}). Die Bandenzuordnung (s.Tab.25) erfolgte durch Vergleich der IR-Daten der freien Liganden¹⁸⁷).

Tab. 25: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Pd(II)-Oximkomplexe 49 - 58 (in KBr)

Verbindung	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	sonstige
<u>49</u>	1683 s	1632 ss	3570,3450 s (OH)
<u>50</u>	1670 - 1620 br,ss		3450 br
<u>51</u>	1645 ss	1618 ss	3450 br
<u>52</u>	1660 - 1610 br,ss		3400 br
<u>53</u>	1670 ss	1628 s	-
<u>54</u>	1673 ss	1619 s	1595 ($\text{C}=\text{C}$) _{ar.}
<u>55</u>	1679 ss	1622 sh	-
<u>56</u>	1677 ss	1623 s	

Fortsetzung Tab. 25:

Verbindung	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	sonstige
<u>57</u>	1680 ss	1620 sh	-
<u>58</u>	1678 ss	1625 sh	1593 (C=C) _{ar.}

5.3. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Zuordnung der Signale (s.Tab.26) erfolgte aufgrund der Kopplungsmuster und Intensitäten.

Tab. 26: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) der Komplexe 49 - 58
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Lösungsmittel	R^1	R^2
<u>49</u>	d^6 -DMSO	1.88 S, 3H	3.46 br
<u>50</u>	d^6 -Aceton	7.3 M, 5H 3.76 S, 2H	2.8 br
<u>51</u>	D_2O	0.94 T, 3H 2.31 Q, 2H	
<u>52</u>	d^6 -DMSO	1.11 D, 6H 3.12 M 1H	3.40 br
<u>53</u>	CD_3NO_2	2.17 S, 3H	4.02 S, 3H

Fortsetzung Tab. 26.

Verbindung	Lösungsmittel	R ¹	R ²
<u>54</u>	CD ₃ NO ₂	7.33 S, 5H 3.93 S, 2H	3.99 S, 3H
<u>55</u>	CD ₃ NO ₂	1.14 T, 3H 2.57 Q, 2H	4.02 S, 3H
<u>56</u>	CDCl ₃	1.25 D, 6H 3.40 M, 1H	4.00 S, 3H
<u>57</u>	CD ₃ NO ₂	7.6 M, 5H	4.08 S, 3H
<u>58</u>	CDCl ₃	2.04 S, 3H	7.40 M, 5H 5.30 S, 2H

5.4. Röntgenstrukturanalyse von 52

Die triklin Elementarzelle von 52 ($a=1283,7(2)$ pm, $b=1328.5(3)$ pm, $c=1649.8(3)$ pm, $\alpha=74.94^\circ$, $\beta=71.14(1)^\circ$,

$\gamma=67.16(1)^\circ$) enthält 3 symmetrieunabhängige Moleküle. Jedes Palladium-Atom besitzt eine planare Umgebung. Die Liganden sind zueinander cis-ständig angeordnet. Alle drei Moleküle besitzen im Rahmen der experimentellen Fehlergenauigkeit gleich Bindungslängen und -winkel, die daher in den Tabellen 27 und 28 gemittelt wurden. Abb. 27 zeigt ein Molekül von 52. Die fünfgliedrigen Chelatringe bewirken eine Verkleinerung des $\text{Pd} \angle_{\text{O}}^{\text{N}}$ -Winkels auf ca. 80° , wodurch eine rechteckige Verzerrung der idealen quadratisch-planaren Symmetrie erfolgt.

Die Bindungswinkel, sowie die Pd-N- (195.9 pm), C=N- (131.3pm) und N-O- (135.3 pm) -Abstände entsprechen denen in vergleichbaren Palladium(II)-Dioxim-Komplexen^{177,188-190} .

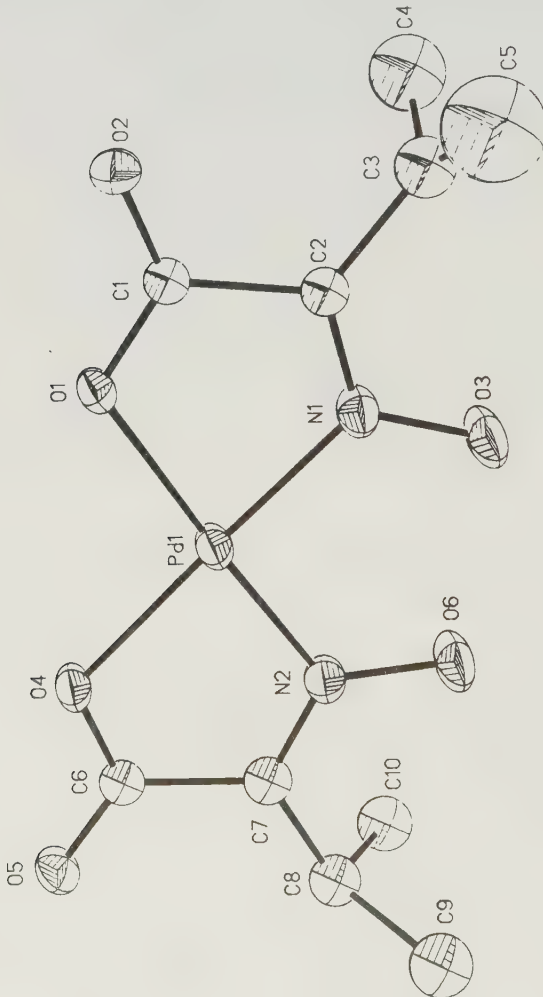


Abb. 27: Ansicht von 52

Tab. 27: Wichtige Bindungsabstände in 52 (aus 3 Molekülen gemittelt, in pm)

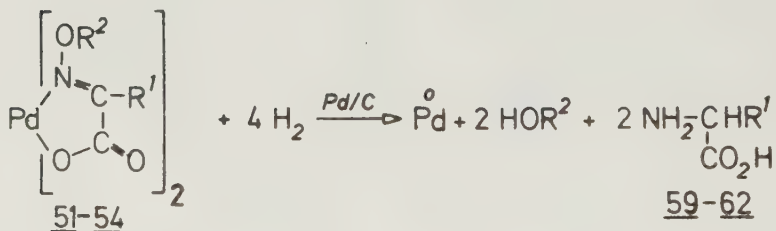
Pd(1) - N(1)	195.2	Pd(1) - N(2)	195.2
Pd(1) - O(4)	203.5	Pd(1) - O(1)	203.5
C(6) - O(5)	122.2	C(1) - O(2)	119.8
C(7) - N(2)	133.1	C(2) - N(1)	129.1
N(2) - O(6)	134.0	N(1) - O(3)	136.5

Tab. 28: Wichtige Bindungswinkel (°) in 52 (aus 3 Molekülen gemittelt)

N(1)-Pd(1)-O(1)	79.6	N(1)-Pd(1)-N(2)	97.7
O(1)-Pd(1)-N(2)	176.1	N(1)-Pd(1)-O(4)	177.3
O(1)-Pd(1)-O(4)	102.1	N(2)-Pd(1)-O(4)	80.5
C(2)-C(1)-O(1)	114.9	C(2)-C(1)-O(2)	120.0
O(1)-C(1)-O(2)	125.1	C(1)-C(2)-C(3)	122.3
C(1)-C(2)-N(1)	112.8	C(3)-C(2)-N(1)	124.6
C(7)-C(6)-O(4)	116.5	C(7)-C(6)-O(5)	118.9
O(4)-C(6)-O(5)	124.6	C(6)-C(7)-C(8)	123.3
C(6)-C(7)-N(2)	114.1	C(8)-C(7)-N(2)	122.5
Pd(1)-N(1)-C(2)	118.1	Pd(1)-N(1)-O(3)	120.0
Pd(1)-N(2)-O(6)	120.6	Pd(1)-N(2)-C(7)	115.4
C(2)-N(1)-O(3)	121.8	Pd(1)-O(1)-C(1)	114.3
C(7)-N(2)-O(6)	124.0	Pd(1)-O(4)-C(6)	113.1

5.5. Aminosäuresynthesen mit Hilfe von Palladium(II)- Oxim-Komplexen

Bei der katalytischen Hydrierung der Komplexe 51 - 54 werden unter gleichzeitiger Abspaltung von HOR^2 und $\text{Pd}(0)$ die entsprechenden α -Aminosäuren in sehr guten Ausbeuten erhalten. Dies kann auch als Transaminierung der Aminogruppe von Hydroxylaminderivaten auf α -Ketocarbonsäuren mit Hilfe von $\text{Pd}(\text{II})$ aufgefaßt werden.



Verb.	R ¹
<u>59</u>	CH ₃
<u>60</u>	CH ₂ Ph
<u>61</u>	CH ₂ CH ₃
<u>62</u>	CH(CH ₃) ₂

Abb. 28 : Aminosäuresynthese mit Hilfe von $\text{Pd}(\text{II})$ -Oxim-Komplexen 51 - 54

6. Optisch aktive Palladium(II)-Schiffbasekomplexe

6.1. Einleitung und Literaturübersicht

Im Jahre 1864 beschrieb SCHIFF¹⁹¹⁾ die Reaktion primärer Amine mit aromatischen Carbonylverbindungen. Seither werden diese Kondensationsprodukte als "Schiff-Basen" bezeichnet¹⁹²⁾.

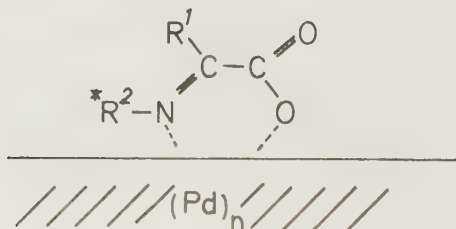
Die Lage des Gleichgewichts dieser Reaktion



hängt von der Natur der eingesetzten Amin- und Carbonylverbindungen, sowie von den experimentellen Bedingungen ab. Aromatische Substituenten am N- oder C-Atom der C=N-Doppelbindung erhöhen die Stabilität dieser Verbindungen¹⁹³⁾. Auch durch Koordination an Metallionen lassen sich Schiffbasen stabilisieren.

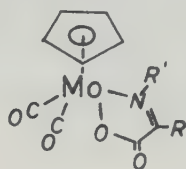
Bei vielen biologischen Vorgängen spielen Schiffbaseverbindungen eine entscheidende Rolle¹⁹⁴⁾. So wird z.B. die Übertragung der Aminogruppe von α -Aminosäuren auf α -Ketocarbonsäuren durch Transaminasen katalysiert, deren Coenzym Pyridoxalphosphat (Vit. B₆)¹⁹⁵⁾ die Aufgabe der intermediären Schiffbasenbildung übernimmt. METZLER und SNELL¹⁹⁶⁻¹⁹⁸⁾ erkannten als erste die katalytische Wirkung von verschiedenen Metallionen (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) auf diesen Prozeß. Um den Mechanismus dieser Reaktion aufklären zu können, suchte man nach einfacheren Modellsystemen. In den letzten Jahrzehnten wurden

daher Schiffbasekomplexe vor allem mit Salicylaldehyd^{56,199-201)} bzw. Brenztraubensäure^{55-58,202,203)} und Aminosäuren sowie deren Reaktionen intensiv untersucht. Da in der Natur enzymatische Reaktionen stereospezifisch verlaufen, konzentriert sich in jüngerer Zeit das Forschungsinteresse auf Modellsysteme für asymmetrische Transaminierungsreaktionen²⁰³⁾. Kürzlich fand BERNAUER^{204,205)} bei der Umsetzung zwischen Pyridoxamin und α -Ketocarbonsäuren in Gegenwart eines Kupfer(II)-Komplexes mit einem optisch aktiven dreizähligen Liganden eine asymmetrische Transaminierung zu den entsprechenden α -Aminosäuren. HISKEY und NORTHRUP²⁰⁶⁾ beobachteten als erste eine optische Induktion bei der katalytischen Hydrierung von α -Ketocarbonsäuren in Gegenwart chiraler Amine, die zu den optisch aktiven Aminosäuren führte. Auch die Hydrierung von α -Ketocarbonsäureestern in Gegenwart von chiralen Aminen und Aminosäuren ermöglicht eine asymmetrische Transaminierung^{207,208)}. Diese asymmetrische Aminosäuresynthese^{77,209,210)} verläuft über eine bisher nicht isolierte Zwischenstufe, bei der eine intermediär gebildete optisch aktive α -Iminocarbonsäure chelatartig an die Palladium-Oberfläche des Katalysators gebunden ist²¹¹⁾.



Vergleichbare optisch aktive Komplexe mit α -Iminocarboxylat als Chelatligand sind durch Umsetzung von $\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit

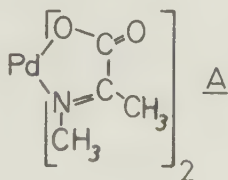
α -Ketocarboxylat und primären Aminen beschrieben¹²²⁾. Hierbei ist auch das Metallatom ein Chiralitätszentrum:



Versuche, die C=N-Doppelbindung in diesen Molybdän-Komplexen mit NaBH_4 zu hydrieren, waren nicht erfolgreich. Dagegen konnte bei Kobalt(III)-Komplexen dieser Ligand zu α -Aminosäuren hydriert werden^{65,212)}. Die Alkylierung von an $\text{Fe}(\text{CO})_4$ π -gebundenen Aldiminen aus Glyoxalestern und optisch aktiven Aminen ermöglicht ebenfalls eine asymmetrische Synthese von α -Aminosäuren²¹³⁾.

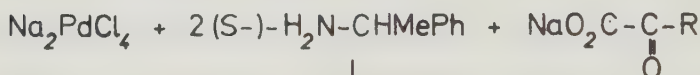
6.2. Synthese

Die Umsetzung von Na_2PdCl_4 im wässrigen System mit dem Natriumsalz der Brenztraubensäure und Methylamin liefert in einer Template-Reaktion den Bischelatkomplex A

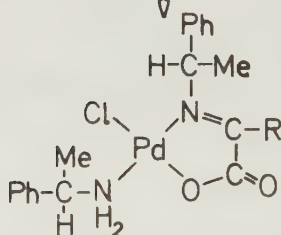


Mit $\text{Pt}(\text{II})$ wird ein dimerer, chloridverbrückter Komplex isoliert²¹⁴⁾.

Bei der Verwendung größerer Amine, wie z.B. S-Phenylethylamin, entstehen nach den obigen Reaktionsbedingungen nicht die erwarteten Bischelatkomplexe, sondern die Verbindungen 63 - 66, die neben einem koordinierten α -Iminocarboxylatliganden noch eine optisch aktive Aminkomponente enthalten.



- 3 NaCl
- H₂O

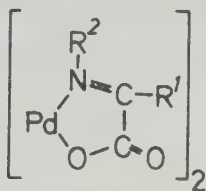


63-66

Verbindung	R
<u>63</u>	CH ₃
<u>64</u>	CH ₂ CH ₃
<u>65</u>	Ph
<u>66</u>	CH(Me)(Et)

Abb. 29: Darstellung der Pd(II)-Monoschiffbasekomplexe 63-66

Erst im wasserfreien Medium können die optisch aktiven Palladium(II)-Bischelatkomplexe 67 - 74 isoliert werden.



67-74

Verbindung	R ¹	R ²
<u>67a</u>	CH ₃	S- CHMePh
<u>67b</u>	CH ₃	R- CHMePh
<u>68</u>	CH ₃	S- CH ₂ CH(Me)Et
<u>69a</u>	CH ₂ -CH ₃	S- CHMePh
<u>69b</u>	CH ₂ -CH ₃	R- CHMePh
<u>70</u>	CH ₂ -CH ₃	S- CH ₂ CH(Me)Et
<u>71a</u>	CH ₂ -Ph	S- CHMePh
<u>71b</u>	CH ₂ -Ph	R- CHMePh
<u>72</u>	CH ₂ -Ph	S- CH ₂ -CH(Me)Et
<u>73a</u>	CHMe ₂	S- CHMePh
<u>73b</u>	CHMe ₂	R- CHMePh
<u>74</u>	CH ₂ -CHMe ₂	S- CHMePh

6.3. IR-Spektren

Die IR-Spektren von 63 - 66 weisen neben den Banden für N-O-koordinierte α -Iminocarboxylatliganden ($\nu_{\text{C=N}}$ ca. 1670 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ ca. 1630 cm^{-1}) zusätzlich NH-Valenz- und Deformations-schwingungen auf, wie sie für koordinierte Amine charakteristisch sind. Auch eine Pd-Cl-Valenzschwingung um ca. 330 cm^{-1} steht im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Tab. 29: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Mono-Schiffbasekomplexe 63 - 66 (fest, in KBr)

Verb.	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{Pd-Cl}}$
<u>63</u>	3280 m 3290 s 3118 m	1660 ss	1621 s	1578 m	335 w
<u>64</u>	3300 m 3250 m 3223 s 3135 m	1668 ss	1628 sh	1569 w	328 w
<u>65</u>	3300 m 3250 s 3220 ss 3130 s	1667 s	1635 sh 1615 ss	1575 m	330 m
<u>66</u>	3295 s 3243 s 3220 s 3200 sh 3130 s	1665 ss	1618 ss	1572 s	330 m

Bei den Bischelatkomplexen 67 - 74 erscheinen erwartungsge-
mäß keine Banden im NH-Valenz- und Deformationsschwingungs-
bereich. Die Spektren (s.Tab.30) belegen die zweizähnige
Koordination über das Carboxylat-Sauerstoff- und Imino-Stick-
stoffatom. Da Enantiomere gleiche Spektren zeigen, sind in
Tab. 30 nur die charakteristischen Banden des jeweiligen
S- Enantiomeren angegeben.

Tab. 30: Charakt. IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Palladium(II)-
Komplexe 67 - 74 (in KBr)

Verb.	VC=N	VC=O
<u>67a</u>	1665 ss	1632 s
<u>68</u>	1668 ss	1631 sh
<u>69a</u>	1667 ss	1630 s
<u>70</u>	1663 ss	1630 sh
<u>71a</u>	1667 ss	1628 sh
<u>72</u>	1665 ss	1640 sh
<u>73a</u>	1673 ss	1620 m
<u>74</u>	1664 ss	1612 m

6.4. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Bei 63 und 64 beweisen die durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns verbreiterten Signale der hochfeldverschobenen NH-Protonen die zusätzliche Koordination der Aminkomponente (s. Tab. 31). Von den Verbindungen 67 - 74 sind in Tab. 32 nur die Daten der jeweiligen S-Enantiomere angegeben. Die Schiffbasekomplexe mit der R-Aminkomponente zeigen identische Spektren. Die Zuordnung der Signale erfolgte aufgrund ihrer Intensitäten und Kopplungsmuster.

Tab. 31: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 63 und 64 (d^6 -Aceton als Lösungsmittel und interner Standard)

Verbindung	R	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$	koord. Amin
<u>63</u>	2.26 S,3H	7.36 m 10H 5.20 Q,1H 1.77 D,3H	4.2 br,2H (NH_2) 3.39 Q, 1H 1.67 D, 3H
<u>64</u>	1.01 T,2H 2.68 Q,3H	7.58 - 7.22 M,10H 5.27 Q,1H 1.82 D,3H	4.25 br,2H (NH_2) 3.52 Q, 1H 1.68 D, 3H

Tab. 32: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 67 - 74 (Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	R^1	R^2
<u>67a</u> d^6 -Aceton	2.278 S, 3H	7.5 M, 5H 5.25 Q, 1H 1.80 D, 3H
<u>68</u> CDCl_3	2.153 S, 3H	3.31 M, 2H ($\text{N-CH}_2\text{-C-}$) 2.03 - 0.82 M, Überl.
<u>69a</u> CDCl_3	2.54 Q, 2H 0.97 T, 3H	7.36 M, 5H 5.13 Q, 1H 1.77 D, 3H
<u>70</u> d^6 -Aceton	2.58 Q, 2H Überlagerungen der restl. Protonen: 1.5 - 0.8	3.5 dd, 2H
<u>71a</u> d^6 -Aceton	7.3 M, 10 H 4.15 S, 2H	5.40 Q, 1H 1.60 D, 3H
<u>72</u> d^6 -Aceton	7.32 S, 5H 4.03 S, 2H	3.5 dd, 2H 1.5 - 0.8 M, Überl.
<u>73a</u> d^6 -Aceton	3.20 M, 1H 1.22 - 0.99 dd, 6H	7.59 - 7.32 M, 5H 5.35 Q, 1H 1.80 D, 3H
<u>74</u> CDCl_3	2.59 - 2.49 dd, 2H 1.98 M, 1H 0.97 - 0.86 dd, 6H	7.34 M, 5H 5.07 Q, 1H 1.79 D, 3H

6.5. ¹³C-NMR-Spektren

Die Palladium(II)-Bischelatkomplexe 67 - 74 wurden z.T. auch ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Alle auftretenden Resonanzsignale (s. Tab. 33) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Ihre Zuordnung erfolgte anhand vergleichbarer Schiffbasekomplexe⁶⁸⁾.

Tab. 33: ¹³C-NMR-Daten (δ in ppm) von einigen Palladium(II)-Schiffbasekomplexen (L.M. als interner Standard)

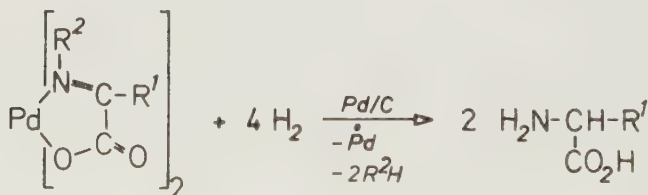
Verbindung (L.M.)	C=O	C=N	R ¹	R ²
<u>67a</u> (d ⁶ -Aceton)	176.60	171.50	17.53	Ph: 139.56 128.57 127.85 127.59 HC: 62.43 CH ₃ : 18.21
<u>69a</u> (d ⁶ -Aceton)	180.39	170.83	25.27 10.57	Ph: 139.75 128.53 127.75 127.20 HC: 61.68 CH ₃ : 18.18
<u>71a</u> (d ⁶ -Aceton)	176.33	171.65	Ph: 138.87; 135.10; 129.22; 128.24; 127.75; 127.53 127.40; 36.78	HC: 62.33 CH ₃ : 17.27

Fortsetzung Tab: 33

Verbindung (L.M.)	C=O	C=N	R ¹	R ²
<u>73a</u> (d ⁶ -Aceton)	183.54	169.35	31.32 17.72 17.42	Ph: 140.09 128.75 127.82 127.07 HC: 61.24 CH ₃ : 18.12
<u>74</u> (CDCl ₃)	178.18	171.71	39.97 28.00 22.64	Ph: 138.32 128.37 127.85 126.94 HC: 61.78 CH ₃ : 18.31

6.6. Asymmetrische Hydrierung optisch aktiver Palladium(II)-Schiffbasekomplexe

Bei der Umsetzung der optisch aktiven Schiffbasekomplexe 67a, 67b, 68, 71a und 71b mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd/C läßt sich die C=N- Doppelbindung hydrieren. Dabei erfolgt gleichzeitig Reduktion des Metallions und Hydrogenolyse der C-N-Bindung. Im Falle von 67a,b und 71a,b liefert diese reduktive Transaminierungsreaktion die entsprechenden α -Aminosäuren, während unter den gleichen Bedingungen bei 68 keine Aminosäure nachweisbar war. Um optische Induktion bei der Hydrierung nachzuweisen, wurden die erhaltenen Aminosäuren nach Derivatisierung auf einer optisch aktiven Säule gaschromat. getrennt und ihre D-Anteile ermittelt (s. Tab. 34).



67a,b, 71a,b

Abb. 30: Asymmetrische Hydrierung einiger Pd(II)-Schiffbase-Komplexe zu α -Aminosäuren

Tab. 34: Asymmetrische reduktive Transaminierung von Pd(II)-
Schiffbasekomplexen (D-Anteile)

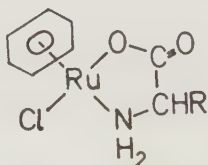
Hydrierter Komplex	Temp.(°C)	D-Anteil der Aminosäuren	% ee
<u>67a</u>	40	56.0 %	12.0 %
<u>67a</u>	10	34.3 %	31.4 %
<u>67b</u>	10	68.2 %	36.4 %
<u>71a</u>	10	55.1 %	10.2 %
<u>71b</u>	10	50.0 %	0 %

Ähnliche optische Ausbeuten wurden auch bei der kat. Hydrierung von α -Ketocarbonsäuren in Gegenwart chiraler Amine ohne Metallionen beobachtet. Ebenso wurde eine Verbesserung der optischen Ausbeute durch Erniedrigung der Temperatur und Verkleinerung der Substituenten R^1 festgestellt^{209,210}).

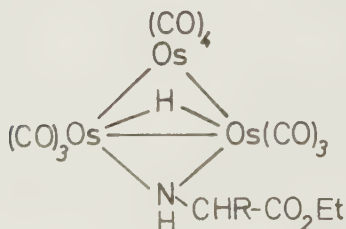
7. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren und deren Estern

7.1. Einleitung und Literaturübersicht

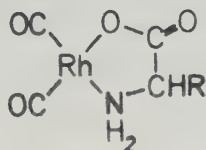
Von den Elementen der Platingruppe sind Komplexe mit Aminosäuren hauptsächlich von Platin und Palladium beschrieben (s.v.). Mit anderen Metallen dieser Gruppe sind nur wenige derartige Verbindungen bekannt. Von Ruthenium wurde ein η^6 -Benzol-Komplex mit Glycinat bzw. Alaninat als Chelatligand dargestellt²¹⁵⁾.



Ein interessanter Osmiumkomplex entsteht bei der Umsetzung von $\text{HOs}_3(\text{OH})(\text{CO})_{10}$ mit Glycin- bzw. Alaninethylester. Der gebildete Komplex enthält eine ungewöhnliche Imid-Brücke^{216,217)}.



Eine Reihe von Dicarbonyl-Rhodium(I)-Komplexen mit α -Aminosäureanionen wurden von SINGH²¹⁸⁻²²⁰) und MARKO²²¹) beschrieben.

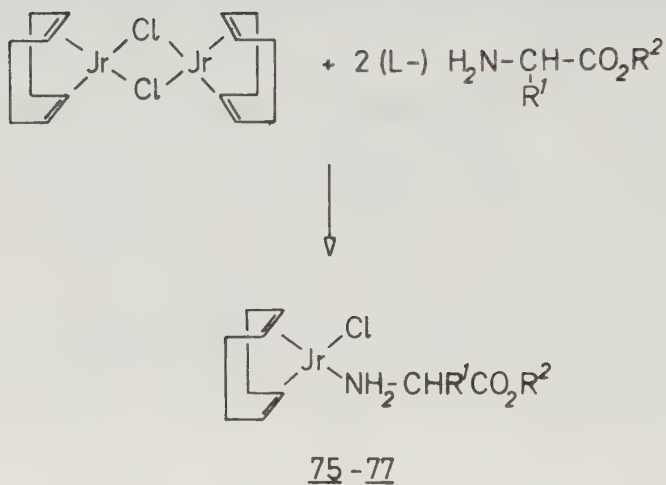


Analoge planare Iridium(I)-Komplexe sind nicht bekannt. Von Iridium(III) ist der oktaedrische $\text{IrCl}(\text{GlyO})_2(\text{GlyOH})$ -Komplex beschrieben^{222,223}).

7.2. Iridium(I)-Aminosäureester-Komplexe

7.2.1. Synthese

Der dimere $(\text{IrCl}(\text{COD}))_2$ -Komplex²²⁴) ist wegen der leichten Spaltbarkeit der Chloro-Brücken eine wichtige Ausgangsverbindung in der Iridium(I)-Chemie²²⁵). Auf der Suche nach homogenen Hydrierkatalysatoren sind bereits eine Reihen von Komplexen des Typs $(\text{COD})\text{Ir}(\text{Cl})\text{L}$ ²²⁶⁻²³⁰) und $\text{Ir}(\text{COD})\text{L}_2^+$ ^{231,232}) synthetisiert worden. Auch mit α -Aminosäureestern ist eine Brückenspaltung möglich, die zu den Komplexen 75 - 77 führt (s.Abb. 31).



Verbindung	R ¹	R ²
<u>75</u>	H	C ₂ H ₅
<u>76</u>	CH ₃	CH ₃
<u>77</u>	CH(CH ₃) ₃	CH ₃

Abb. 31 : Synthese von (COD)Ir-Aminosäureester-Komplexe

7.2.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren beweisen die Koordination des Aminosäureesters über die Aminogruppe: die NH-Valenzschwingungen sind im Vergleich zum freien Liganden zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die zweizählige Koordination von COD wird durch Banden zwischen $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ belegt, wie sie für koordinierte Olefine typisch sind²³³⁾. Weiterhin ist eine Bande um $\text{ca. } 400 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die auf eine charakteristische Ir-COD-Schwingung zurückzuführen ist²²⁷⁾. Die Bande bei $\text{ca. } 290 \text{ cm}^{-1}$ wird durch Vergleich mit Literaturdaten²²⁶⁾ der Ir-Cl-Valenzschwingung zugeordnet.

Tab. 35: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 75 - 77 (in KBr).

Verb.	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{Ir-COD}}$	$\nu_{\text{Ir-Cl}}$
<u>75</u>	3260 s 3210 m 3110 sh	1748 ss	1577 ss	1415 m 1440 m 1462 m	405 sh 395 s	290 s
<u>76</u>	3270 w 3228 s 3190 sh 3123 m	1740 ss	1587 m	1430 sh 1455 ss	398 m	287 m
<u>77</u>	3267 sh 3237ss 3188 s 3130 s	1740 ss	1583 sh 1575 ss	1430 s 1445 sh 1457 m	393 s	285 w

7.2.3. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen zwei breitere Signalsätze für die olefinischen COD-Protonen. Dies ist aufgrund der Struktur, bei der die zwei COD-Doppelbindungen trans zu zwei unterschiedlichen Liganden stehen, zu erwarten.

Basierend auf Untersuchungen an COD-Platin-Komplexen^{234,235)} wird das Hochfeldsignal der olefinischen Protonen der zum Chloroliganden trans koordinierten H-C=C-Doppelbindung zugeordnet. Die Signale der aliphatischen Protonen des COD-Liganden liegen wie bei vergleichbaren (COD)Ir(Cl)L-Komplexen²³⁰⁾ im Bereich von 2.2 - 1.3 ppm. Da die α -CH-Signale der Aminosäureesterliganden im Resonanzbereich der olefinischen COD-Protonen liegen, kommt es zu Überlagerungen. Alle übrigen Signale entsprechen der Erwartung. Die Absorptionen der NH-Protonen sind durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns stark verbreitert.

Tab. 36: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) der Komplexe 75 - 77
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verb. (L.M.)	COD-Ligand		Aminosäureester		
	4 olefin H	8 aliph.H	R ¹	R ²	NH ₂
<u>75</u> CD ₂ Cl ₂	3.79 M 3.63 M	2.19 M 1.52 M 1.44 M	verdeckt	4.22 Q, 2H 1.28 T, 3H	5.5 br, 2H
<u>76</u> CDCl ₃	3.9-3.4 ^{*1}	2.10 M 1.51 M 1.38 M	1.55 D, 3H	3.72 S, 3H	5.4 br, 2H
<u>77</u> CDCl ₃	3.7-3.3 ^{*1}	2.14 M 1.50 M 1.35 M	0.94 D, 6H ^{*2}	3.75 S, 3H	4.9 br, 2H

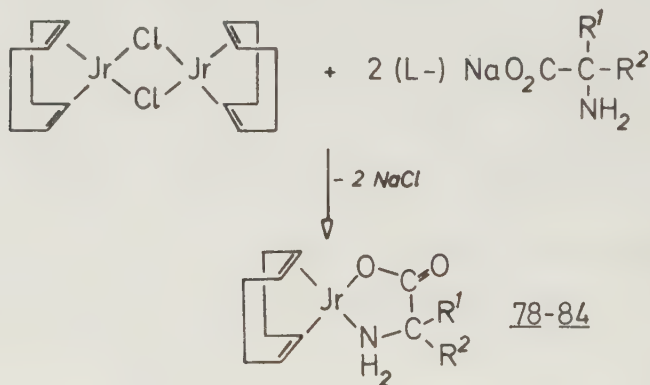
*1 überlagert von R²-Signal

*2 β -CH kann nicht eindeutig zugeordnet werden

7.3. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren

7.3.1. Synthese

Aminosäureanionen setzen sich mit $((\text{COD})\text{RhCl})_2$ bei Raumtemperatur nicht um²³⁴⁾. Mit $(\text{COD})\text{Rh}(\text{AcO})_2$ ergeben sie nicht näher charakterisierte, mit $(\text{COD})\text{Rh}(\text{Aminosäure})$ bezeichnete Komplexe²²¹⁾. Das dimere $(\text{COD})\text{IrCl}$ dagegen reagiert mit verschiedenen α -Aminosäureanionen in glatter Reaktion zu den gemischten Bischelatkomplexen 78 - 84 :



Verbindung	R ¹	R ²
<u>78</u>	H	H
<u>79</u>	H	CH ₃
<u>80</u>	H	CH ₂ Ph
<u>81</u>	H	CH(CH ₃) ₂
<u>82</u>	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
<u>83</u>	-CH ₂ -	-CH ₂ -
<u>84</u>	H	Ph

Abb. 32: Synthese von $(\text{COD})\text{Ir}$ -Aminosäure-Komplexen 78-84

7.3.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren von 78 - 84 beweisen die zweizählige N-O-Koordination des Aminosäureanions. Die Lagen der Banden stimmen gut mit vergleichbaren Komplexen²²³⁾ überein. Die Koordination des COD-Liganden belegen die typischen Signale zwischen 1400 - 1500 cm⁻¹ sowie die charakteristische Ir-COD-Schwingung bei ca. 400 cm⁻¹ (s.v.).

Tab. 37: Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) der Verbindungen 78 - 84 (in KBr)

Verb.	V _{NH}	V _{C=O}	δ _{NH}	V _{C=C}	V _{Ir-COD}
<u>78</u>	3210 ss 3127 s	1657 sh 1640 ss	1590 sh	1466 m 1448 m 1426 ss	410 s
<u>79</u>	3238 ss 3180 sh 3120 s	1636 ss	1568 w	1470 m 1450 ss 1425 m	400 s
<u>80</u>	3280 sh 3200 ss 3120 s	1635 ss	1590 m	1460 w 1450 s 1427 m	410 sh 400 m
<u>81</u>	3258 s 3210 ss 3123 s	1637 ss	1578 m	1460 ss 1428 w	407 w
<u>82</u>	3220 sh 3200 ss 3118 ss	1637 ss	1579 m	1464 sh 1447 w 1428 w	403 s

Fortsetzung Tab. 37:

Verb.	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{Ir-COD}}$
<u>83</u>	3220 sh 3185 ss 3100 ss	1630 ss	1580 m	1470 w 1435 s	405 m
<u>84</u>	3238 m 3180 s 3120 s	1640 sh 1622 ss	1584 s	1469 w 1448 s 1425 sh	401 m

7.3.3. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 78 - 84 zeigen zwei getrennte Signalsätze für die olefinischen H-Atome des koordinierten COD-Liganden. Die Resonanzlagen stimmen gut mit Vergleichswerten überein. Wie bei (COD)Ir(Salicylaldeminato)-Komplexen²³⁶⁾ ist das Signal bei tieferem Feld den zum N-Donor trans-ständigen olefinischen COD-Protonen zuzuordnen. Die α -CH-Signale der Aminosäuren sind durch die zweite Signalgruppe der olefinischen COD-Protonen verdeckt. In Tab. 38 sind die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 78 - 84 aufgeführt.

Tab. 38: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) der Verbindungen 78 - 84
(d^6 -DMSO als Lösungsmittel und interner Standard)

Verb.	COD-Ligand		Aminosäure-Ligand		
	4 olef. H	8 aliphat. H	R ¹	R ²	NH ₂
<u>78</u>	5.20 M 3.67 M	2.07 M 1.48 M 1.39 M	verdeckt		5.6 br, 2H
<u>79</u>	4.94 M 3.66 M	2.10 M 1.48 M 1.39 M	verdeckt	1.22 D, 3H	5.5 br, 2H
<u>80</u>	4.69 M 3.60 M	2.08 M 1.42 M 1.32 M	3.2 - 3.0 M, 3H 7.27 S, 5H		5.4 br, 2H
<u>81</u>	4.46 M 3.74 M	2.10 M 1.49 M 1.40 M	3.19 M, 1H	0.93 ψ T, 6H	5.4 br, 2H
<u>82</u>	4.69 M 3.72 M	2.08 M 1.49 M 1.41 M	verdeckt	1.7 M, 2H 0.86 dd, 6H *	5.5 br, 2H
<u>83</u>	3.73 M	2.10 M 1.52 M 1.43 M	0.96 br , 4H		5.4 br, 2H
<u>84</u>	4.46 M 3.78 M	2.20 M 1.54 M 1.45 M	verdeckt	7.65-7.29 M, 5H	5.6 br, 2H

C. Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethodik, physikalische Messungen und Ausgangs- verbindungen

Reaktionen in organischen Lösungsmittel wurden unter Verwendung von Schlenkgeräten und unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt.

Die organischen Lösungsmittel waren nach den üblichen Methoden absolutiert und stickstoffgesättigt.

Alle Produkte wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Ausbeuten sind zum Teil optimiert.

Die C-,H- und N-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorg. Chemie der Universität München, die Cl-Analysen vom mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, ausgeführt.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren mit dem Mel-Temp-Apparat der Firma Laboratory Devices (Cambridge) gemessen und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden auf dem Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahl-photometer 325 aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden auf Varian FT 80 und Jeol FX 90 Q-Spektrometern aufgenommen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem Syntex R 3 Crystallographic System durchgeführt.

Die Aminosäureanalysen wurden mit Hilfe des Durrum D 500-Aminosäureanalysators durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen Na_2PdCl_4 , PdCl_2 , K_2PtCl_4 und IrCl_3 -Hydrat stammen von den Firmen Degussa (Hanau) bzw. Sigma (Taufkirchen).

Die gesättigten Aminosäuren und Ester wurden von den Firmen Sigma und Fluka (Neu-Ulm) bezogen. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die folgenden Ausgangskomplexe wurden nach Literaturangaben synthetisiert:

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ²³⁷⁾, $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{GlyOEt})_2$ ²⁷⁾, $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{AlaOEt})_2$ und $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{LeuOEt})_2$ ²⁷⁾, $((\text{COD})\text{IrCl})_2$ ²²⁴⁾ und $\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ²³⁹⁾.

2. Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II)
und Kupfer(II) mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure-
derivaten

2.1. Bischelatkomplexe mit 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure

Bis(1-Aminocyclopropan-1-carboxylato)-platin(II) 1:

1.0 mmol (415 mg) K_2PtCl_4 wird mit 2.0 mmol (202 mg) $AccOH$ (dargestellt nach²⁵⁾) in 1.5 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 ml 1 N $NaOH$ (2.0 mmol) wird bei 40°C 24 Stunden gerührt. Die rote Lösung entfärbt sich dabei zunehmend. Der mit der Zeit ausfallende farblose Niederschlag wird nach dem Abkühlen abzentrifugiert, mit 1 ml kaltem Wasser, zweimal mit 1.5 ml Ethanol und mit Ether gewaschen. Trocknen im Ölpumpenvakuum.

Bis(1-Aminocyclopropan-1-carboxylato)-palladium(II) 2:

1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 wird mit 2.0 mmol (202 mg) $AccOH$ in 1.5 ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Nach Zugabe von 2 ml 1 N $NaOH$ (2.0 mmol) fällt sofort ein schwach gelber Niederschlag aus. Nach 2 Stunden rühren bei RT wird wie bei 1 aufgearbeitet.

Bis(1-Aminocyclopropan-1-carboxylato)-nickel(II) 3:

Zu einer frisch hergestellten, wässrigen Suspension von 1.0

mmol (93 mg) Nickel(II)-hydroxyd (dargestellt durch Fällen einer wässrigen Lösung von 1.0 mmol (281 mg) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit 2 ml 1N NaOH (2.0 mmol), mit Wasser alkalifrei gewaschen) werden 2.0 mmol (202 mg) AccOH gegeben und bei 40°C 1 Std. gerührt. Zunächst entsteht eine klare, hellblaue Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein hellblauer Niederschlag absetzt. Aufarbeitung erfolgt wie bei 1 beschrieben.

Bis(1-Aminocyclopropan-1-carboxylato)-kupfer(II) 4:

Die Darstellung dieses blauen Komplexes erfolgt wie für 3 beschrieben. Die eingesetzte wässrige Suspension von 1.0 mmol (98 mg) Kupfer(II)-hydroxyd wird frisch durch Fällen einer wässrigen Lösung von 1.0 mmol (250 mg) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 2 ml 1N NaOH (2.0 mmol) hergestellt.

Tab.39: Analysendaten der Bischelatkomplexe 1 - 4:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse(%)			Smp.°C	Farbe (Ausbeute %)
		C	H	N		
<u>1</u>	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ (395.31)	Ber.: 24.30 Gef.: 24.35	3.07 2.91	7.09 6.99	260 (Zers.)	farblos 45
<u>2</u>	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (306.62)	Ber.: 31.32 Gef.: 31.57	3.95 4.09	9.14 8.89	193 (Z.)	hellgelb 92
<u>3</u>	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$ (294.97)	Ber.: 32.57 Gef.: 32.72	5.48 5.32	9.50 9.72	>300	hellblau 98
<u>4</u>	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ (299.80)	Ber.: 32.05 Gef.: 32.27	5.39 4.86	9.35 9.22	219 (Z.)	blau 98

2.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit 1-Amino-
cyclopropan-1-carbonsäureethylester als Ligand

cis-Bis(1-aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester)dichloroplatin(II) 5:

Zu einer Lösung von 2.0 mmol (351 mg) AccOEt HCl (dargestellt nach SCHÖLLKOPF ⁴⁶) in 3 ml abs. Ethanol wird 1.0 mmol (415mg) K_2PtCl_4 und 2.0 mmol (112 mg) KOH gegeben. Die rote Suspension wird 30 Std. bei 50°C gerührt und wird mit der Zeit beige. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abgezogen, der feste, beige Rückstand mit 3 ml Wasser kurz gerührt. Der darin unlösliche Anteil wird abzentrifugiert und zweimal mit 2 ml kaltem Wasser sowie mit 1 ml Ethanol gewaschen. Trocknen im Hochvakuum.

trans-Bis(1-aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester)dichloropalladium(II) 6:

Zu einer Lösung von 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 und 2.0 mmol (331 mg) $\text{AccOEt}\cdot\text{HCl}$ in 1.5 ml Wasser werden 2 ml 1N NaOH (2.0 mmol) bei RT zugetropft. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Nach 1 Std. Rühren wird abzentrifugiert, der Festkörper mit zweimal 2 ml kaltem Wasser, 2 ml Ethanol und 1 ml Ether gewaschen. Trocknen im Hochvakuum.

trans-Bis(1-aminocyclopropan-1-carbonsäureethylester)dichloro-Pt(II) 7:

Man suspendiert 0.73 mmol (289 mg) $\text{tr-Pt}(\text{AccO})_2$ 1 in 50 ml abs. Ethanol und erwärmt auf 65°C. Durch diese Suspension

wird 45 min Chlorwasserstoffgas (entwickelt mit $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) mit Hilfe eines schwachen N_2 -Stromes durchgeleitet. Nach ca. 30 min hat sich 1 vollständig zu einer grüngelben Lösung aufgelöst. Nach Beendigung der Gaseinleitung wird auf RT abgekühlt, wobei sich ein flockiger Niederschlag absetzt. Dieser wird aus heißem Ethanol umkristallisiert. Die grüngelben Nadeln werden auf einer Fritte gesammelt und mit 2 ml Ether gewaschen. Trocknen im Hochvakuum.

Katalytische Hydrierung von 7:

0.25 mmol (131 mg) $\text{tr-Cl}_2\text{Pt}(\text{AccOEt})_2$ 7 werden in 25 ml abs. Ethanol gelöst und, mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Durch diese Suspension wird nach Erwärmung auf 50°C ein mäßig starker Wasserstoffstrom 20 min lang durchgeleitet. Nach dem Abkühlen wird vom entstandenen Pt(0) und dem Katalysator abgefrittet und das Lösungsmittel vom Filtrat abgezogen. Das erhaltene Öl wird auf -10°C gekühlt, mit 20 ml Ether versetzt und gerührt, bis ein weißer Niederschlag von $\text{AccOEt}\cdot\text{HCl}$ 7a entsteht. Trocknen im Vakuum.

IR (KBr): 3450 br, 2650 (NH_3^+), 1740 (C=O), 1205 (C-O) (in cm^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm, in CDCl_2) : 1.5 und 1.7 (M) (Cyclopropyl-H)
1.3 T und 4.2 Q (Ethyl-H),
8.3 br, Ammonium-H

Der analoge Versuch liefert bei einer Hydrierzeit von 75 min α -Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid 7b. Aufarbeitung wie bei 7a beschrieben. - IR (KBr): 3450 (NH), 1745 (C=O), 1240 (C-O) (in cm^{-1}).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , δ in ppm): 1.14 M,6H (Ester- CH_3 und endständige CH_3 -Gruppe), 2.0-2.3 M,2H (β - CH_2), 3.34 T,1H (α -CH), 4.06 Q,2H (Ester- CH_2), 9.1 br (NH).

Antitumortestergebnisse von 5:

Tab. 40: IN VIVO Test

Tumor: L1210 Expt: 7695

Material	Treatment mg/kg/Dose or Dilution	MED: S.T.	% T/C	AWC, NO. Mice	
				GM D. 5	Alive/TOT D. 5 (33)
<u>5</u>	160	7.5	107	1.3	4 / 4
	80	8.0	114	0.4	4 / 4
	40	7.0	100	2.0	3 / 4
	20	6.5	93	1.5	4 / 4
	10	7.0	100	1.6	3 / 4
	5	7.0	100	2.6	4 / 4
cis $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$	10	7.3	100	-3.7	6 / 6
	8	13.0	186	-2.7	6 / 6
	6	12.0	171	-3.4	6 / 6
	4	10.0	143	-1.2	6 / 6
CONTROL	0.5 ml	7.0	100	2.3	9 / 10

Implant level and sites: 1×10^6 Cells, IP

Tab. 41:

IN VITRO Test

Material	<u>IC-50 (UG/ML) / ACTIVE DILUTION</u>					
	B16-F10	C26	HCT-116	KB	MOSER	M109
<u>5</u>	>500	358	500	>500	>500	>500
	>500	465	438	>500	455	>500
cis-Cl ₂ Pt(NH ₃) ₂	18	3.7	5.4	2.4	6.0	13
	20	3.4	5.5	3.4	5.8	10

CELL LINES: B16-F10 = MURINE MELANOMA;

C26 = MURINE COLON

HCT-116 = HUMAN COLON

KB = HUMAN NASOPHARYNGYL

MOSER = HUMAN COLON

M109 = MURINE LUNG

Für die Durchführung der Antitumortests danken wird Herrn Prof.
Dr. H. KÖNIG, KNOLL-AG, Ludwigshafen.

Tab. 42: Analysendaten der Verbindungen 5 - 7:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. (°C)	Farbe Ausbeute in %
		C	H	N		
<u>5</u>	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pt$ (524.35)	Ber.: 27.48 Gef.: 27.38	4.24 4.24	5.34 5.31	204 (Z.)	beige 47
<u>6</u>	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pd$ (435.66)	Ber.: 33.08 Gef.: 33.55	5.10 5.11	6.43 6.46	146	gelb 92
<u>7</u>	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pt$ (524.35)	Ber.: 27.48 Gef.: 27.89	4.24 4.11	5.34 5.22	201 (Z.)	gelbgrün 57
<u>7a</u>	$C_6H_{12}ClNO_2$ (165.64)	Ber.: 43.50 Gef.: 43.63	7.31 7.29	8.46 8.43	96	farblos 90
<u>7b</u>	$C_6H_{14}ClNO_2$ (167.66)	Ber.: 42.98 Gef.: 43.46	8.43 7.30	8.36 8.43	139	farblos 81

2.3. Schiffbasekomplexe

2.3.1. Schiffbasekomplexe mit DMF-Acetal

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Schiffbase-
komplexe 8 - 11:

0.25 mmol Bischelat-Komplex 1 - 4 werden in 1.5 ml abs.
DMF mit 0.3 ml (2.25 mmol) N,N-Dimethylformamid-dimethyl-
acetal versetzt und 30 Stunden bei 60°C gerührt. Der Nieder-

schlag wird abzentrifugiert, mit 0.5 ml abs. DMF, 1 ml abs. Methanol und 1 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die Analysendaten sind in Tab. 43 zusammengefaßt.

Tab. 43: Analysendaten der Schiffbasekomplexe 8 - 11:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. (°C)	Farbe Ausbeute %
		C	H	N		
<u>8</u>	$C_{14}H_{22}N_4O_4Pt$ (505.49)	Ber.: 33.26 Gef.: 33.61	4.40 4.24	11.09 10.91	260 (Z.)	hellgelb 98
<u>9</u>	$C_{14}H_{22}N_4O_4Pd$ (416.80)	Ber.: 40.34 Gef.: 40.22	5.33 5.26	13.45 13.45	212 (z.)	gelb 74
<u>10</u>	$C_{14}H_{26}N_4O_6Ni$ (405.15)	Ber.: 41.50 Gef.: 41.31	6.48 6.33	13.83 13.93	282 (Z.)	violett 61
<u>11</u>	$C_{14}H_{26}N_4O_6Cu$ (409.98)	Ber.: 41.01 Gef.: 41.46	6.40 5.79	13.67 13.61	219 (Z.)	blaugrün 80

2.3.2. Schiffbasekomplexe mit 1-Aminocyclopropan-1-carbon-
säurederivaten und Brenztraubensäure

Bis [2- ((1-carboxycyclopropyl)imino)propionato-0,N]-platin(II) 12
und Bis [2- ((1-ethoxycarbonylcyclopropyl)imino)propionato-0,N]-
-platin(II) 13 :

1.0 mmol (415 mg) K_2PtCl_4 wird mit 2.0 mmol (202 mg) $AccOH$
(für 12) bzw. 2.0 mmol $AccOEt \cdot HCl$ (331 mg) (für 13) mit 2.0 mmol
(220 mg) Natriumpyruvat in 2 ml Wasser 24 h bei 40°C gerührt.
Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abzentrifugiert,
zweimal mit 2 ml Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrock-
net wird. 13 wird zusätzlich aus viel Wasser umkristallisiert.

Bis [2- ((1-ethoxycarbonylcyclopropyl)imino)propionato-0,N] -
nickel(II) und -kupfer(II)-Dihydrat 14 und 15 :

Zu einer wässrigen Suspension von frisch dargestelltem Nickel-
(II)-hydroxyd (1.0 mmol, 93 mg) bzw. Kupfer(II)-hydroxyd (1.0
mmol, 98 mg) werden 2 mmol (331 mg) $AccOEt \cdot HCl$ und 2.0 mmol
(220 mg) Natriumpyruvat gegeben und bei RT gerührt. Die Sus-
pension wird sofort klar, nach kurzer Zeit beginnt sich ein
Niederschlag abzuscheiden. Nach 1 h Rühren erfolgt die Aufar-
beitung wie bei 12 beschrieben.

Die Analysendaten der Verbindungen 12 - 15 sind in Tab. 44
zusammengefaßt.

Tab. 44: Analysendaten der Schiffbasekomplexe 12 - 15

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe Ausbeute
		C	H	N		
<u>12</u>	$C_{14}H_{16}N_2O_8Pt$ (535.41)	Ber.: 31.40 Gef.: 31.61	3.02 2.67	5.23 5.21	236 (Z.)	gelb 64
<u>13</u>	$C_{18}H_{24}N_2O_8Pt$ (591.53)	Ber.: 36.55 Gef.: 36.02	4.10 3.80	4.74 4.86	220 (Z.)	gelb 40
<u>14</u>	$C_{18}H_{28}N_2O_{10}Ni$ (491.19)	Ber.: 44.01 Gef.: 44.28	5.76 5.78	5.71 6.18	155 (Z.)	grün 51
<u>15</u>	$C_{18}H_{28}N_2O_{10}Cu$ (496.02)	Ber.: 43.58 Gef.: 43.42	5.70 5.19	5.65 5.49	131 (Z.)	hellblau 41

2.3.3. Schiffbasekomplexe mit 1-Aminocyclopropan-1-carbon- säurederivaten und Salicylaldehyd

Bis[N-(1-(ethoxycarbonyl)cyclopropyl)salicylaldiminato-O,N]-
palladium(II) 16, -nickel(II) 17 und -kupfer(II) 18:

0.5 mmol Bis(salicylaldehydato)palladium(II) (174 mg)⁶⁷⁾
(für 16) bzw. -nickel(II) (150 mg) (für 17) und -kupfer(II)
(153 mg) (für 18) (dargestellt nach PFEIFFER⁵⁹⁾) werden mit
1.0 mmol (166 mg) $AccOEt \cdot HCl$, 1 ml 1N NaOH (1.0 mmol) und
1.5 ml Ethanol bei 50°C 24 h (für 16) bzw. 48 h (für 17,18)
gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit

je 2 ml Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Aqua[1-((2-oxidobenzyliden)amino-O,N)-1-cyclopropancarboxylato-O]-nickel(II) und -kupfer(II) 19,20:

0.5 mmol (150 mg) Bis(salicylaldehydato)nickel(II) (für 19) bzw. -kupfer(II) (153 mg) (für 20) wird mit 0.5 mmol (51 mg) AccOH in 2 ml Ethanol 18 h bei 60°C gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei 16 - 18 beschrieben.

Tab. 45: Analysendaten der Schiffbasekomplexe 16 - 20 :

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe %Ausbeute
		C	H	N		
<u>16</u>	$C_{26}H_{28}N_2O_6Pd$ (570.69)	Ber.: 54.69 Gef.: 54.91	4.95 4.47	4.91 4.85	195 (Z.)	gelb 56
<u>17</u>	$C_{26}H_{28}N_2O_6Ni$ (523.27)	Ber.: 59.67 Gef.: 59.70	5.40 5.00	5.35 5.30	>250	hellgrün 73
<u>18</u>	$C_{26}H_{28}N_2O_6Cu$ (528.10)	Ber.: 59.13 Gef.: 59.70	5.36 5,26	5.31 5.31	189 (Z.)	olivgrün 63
<u>19</u>	$C_{11}H_{11}NO_4Ni$ (279.94)	Ber.: 47.19 Gef.: 48.05	3.97 3.92	5.00 4.94	>250	hellgrün 96
<u>20</u>	$C_{11}H_{11}NO_4Cu$ (284.77)	Ber.: 46.39 Gef.: 46.58	3.90 3.10	4.92 5.14	>250	dunkelgrün 84

3. Komplexe mit α,β -Dehydroaminosäure- und α -Iminosäureestern

3.1. Komplexe mit N-koordinierten Dehydroaminosäureestern

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von trans-(Bis-dehydrophenylalaninmethyl- und -ethylester)-dichloropalladium(II) 21 und 22:

0.75 mmol (133 mg für 21 bzw. 143 mg für 22) Dehydrophenylalaninester ^{89,90} werden in 3 ml des entsprechenden abs. Alkohols gelöst und mit 0.38 mmol (112 mg) festem Na_2PdCl_4 versetzt. Nach ca. 45 min Rühren bei RT wird der entstandene gelbe Niederschlag abzentrifugiert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Lösen des Rückstands in Aceton, Fällern in Ether/Hexan (1:2 v/v) und Trocknen im Hochvakuum liefert die analysenreinen Produkte.

Trans- Bis(p-methoxy-dehydrophenylalaninethylester)-dichloropalladium(II) 23:

1.0 mmol (258 mg) p-Methoxydehydrophenylalanin-ethylester-Hydrochlorid ^{83,240} werden zu einer Lösung von 0.5 mmol (147 mg) Na_2PdCl_4 in 3 ml Wasser gegeben und mit 1.0 mmol 1N NaOH (1.0 ml) versetzt. Das sofort ausfallende Produkt wird abzentrifugiert und mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Trocknen im Hochvakuum.

trans- Bis(4-keto-3-acetyl-2-amino-pent-2-encarbonsäureethyl-
ester)-dichloropalladium(II) 24:

Man löst 2.0 mmol (398 mg) des Esters ⁹²⁾ in 1 ml abs. Aceton und gibt 1.0 mmol (177 mg) festes PdCl₂ zu. Aus der braunen Suspension, die 45 min bei 40°C gerührt wird, scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Rückstand in 5 ml THF gerührt. Anschließend wird erneut zentrifugiert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

α,β-Dehydrophenylalaninmethylester-pentacarbonyl-rhenium-
tetrafluoroborat 25:

330 mg (0.97 mmol) Methyl-pentacarbonylrhenium(I) ¹⁰⁵⁾ werden in 2 ml abs. Methylenchlorid gelöst und mit 136 µl wasserfreiem HBF₄-Etherat versetzt. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag wird 5 min bei RT gerührt, anschließend zentrifugiert und mit abs. CH₂Cl₂ gewaschen. Die Suspension dieses Niederschlags in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wird mit 163 mg (0.92 mmol) Dehydrophenylalaninmethylester versetzt, wobei nach wenigen min. eine klare, gelbliche Lösung entsteht, die weitere 30 min gerührt wird. Diese Lösung wird in 40 ml kalten (-78°C) abs. Ether getropft, der entstandene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

3.2. Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit α,β -Dehydroamino-säureestern

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bischelatkomplexe 27 - 32 :

2.0 mmol des Dehydroamino-säureesters werden in einem Aceton-Wassergemisch gelöst und mit 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 versetzt. Bei Verwendung der Benzylester ist die Zugabe von 2 ml 1N NaOH (2.0 mmol) nötig. Nach 1 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel z.T. abgezogen, der ausfallende Niederschlag abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Weitere Reinigung der gelben Produkte erfolgt durch Lösen in 2 ml Aceton und Fällen in Ether/Hexan (1:2 v/v). Trocknen im Hochvakuum. Die Analysendaten sind in Tab. 46 aufgeführt.

3.3. Palladium(II)-Komplexe mit α -Iminosäureestern

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Komplexe 33,34:

2.0 mmol (258 mg für 33, 286 mg für 34) der α -Iminosäuremethylester ⁸⁹⁾ werden in 7 ml abs. Aceton gelöst und mit 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 versetzt. Die rotbraune Suspension wird 4 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum abgezogen, der Rückstand zweimal mit je 5 ml abs. Ether extrahiert und in abs. Hexan gefällt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.4. Katalytische Hydrierung der Palladium(II)-Komplexe 21,33 und 34

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol des zu hydrierenden Komplexes in 25 ml abs. Methanol wird mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Durch diese Lösung wird bei RT 20 min ein schwacher Wasserstoffstrom geleitet. Danach wird die schwarze Suspension mehrmals abgefrittet, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Rückstand des entsprechenden Aminosäureester-hydrochlorids, der im Hochvakuum getrocknet wird.

Die ^1H -NMR-Spektren von 35-37 stimmen gut mit Lit.-Daten²⁴²⁾ überein.

Tab. 46: Analysendaten der Verbindungen 21 - 37

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausbeute
		C	H	N		
<u>21</u>	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (531.74)	Ber.: 45.17 Gef.: 44.98	4.18 4.35	5.27 5.21	142 (Z.)	gelb 54
<u>22</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (559.80)	Ber.: 47.20 Gef.: 46.98	4.69 4.70	5.01 5.01	131 (Z.)	gelb 51
<u>23</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$ (619.86)	Ber.: 46.50 Gef.: 44.70	4.89 5.00	4.52 4.71	147 (Z.)	gelb 81

Fortsetzung Tab. 46

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe Ausbeute %
		C	H	N		
<u>24</u>	$C_{18}H_{26}Cl_2N_2O_8Pd$ (575.76)	Ber.: 37.55 Gef.: 37.34 Ber.% Cl: 12.31 Gef.% Cl: 12.30	4.56 4.38	4.87 4.78	160 (Z.)	gelb 69
<u>25</u>	$C_{15}H_{11}BF_4NO_7Re$ (590.28)	Ber.: 30.52 Gef.: 30.32	1.88 2.38	2.37 2.47	>250	farblos 66
<u>27</u>	$C_{18}H_{24}N_2O_{12}Pd$ (566.84)	Ber.: 38.14 Gef.: 38.14	4.28 4.33	4.94 4.83	145 (Z.)	gelb 71
<u>28</u>	$C_{22}H_{32}N_2O_{12}Pd$ (622.96)	Ber.: 42.41 Gef.: 41.47	5.19 5.28	4.50 4.31	169 (Z.)	gelb 65
<u>29</u>	$C_{20}H_{28}N_2O_{10}Pd$ (562.90)	Ber.: 42.67 Gef.: 42.48	5.02 4.99	4.98 4.88	194 (Z.)	gelb 80
<u>30</u>	$C_{28}H_{28}N_2O_{12}Pd$ (690.98)	Ber.: 48.67 Gef.: 48.62	4.09 4.34	4.06 4.07	197 (Z.)	gelb 60
<u>31</u>	$C_{32}H_{36}N_2O_{12}Pd$ (747.10)	Ber.: 51.44 Gef.: 50.79	4.87 4.67	3.75 3.90	190 (Z.)	gelb 76
<u>32</u>	$C_{30}H_{32}N_2O_{10}Pd$ (687.04)	Ber.: 52.44 Gef.: 51.90	4.70 4.72	4.08 4.13	135 (Z.)	gelb 68
<u>33</u>	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pd$ (435.66)	Ber.: 33.08 Gef.: 33.54	5.10 6.15	6.43 6.43	223 (Z.)	hellgelb 27
<u>34</u>	$C_{14}H_{26}Cl_2N_2O_4Pd$ (463.72)	Ber.: 36.26 Gef.: 36.47	5.66 6.09	6.04 6.01	248 (Z.)	hellgelb 24

Fortsetzung Tab. 46:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe Ausbeute %
		C	H	N		
<u>35</u>	$C_{10}H_{14}ClNO_2$ (215.70)	Ber.: 55.68 Gef.: 54.83	6.56 6.52	6.50 6.48	155	farblos quant.
<u>36</u>	$C_6H_{14}ClNO_2$ (167.66)	Ber.: 42.98 Gef.: 43.85	8.43 8.46	8.36 8.27	160	farblos quant.
<u>37</u>	$C_7H_{16}ClNO_2$ (181.69)	Ber.: 46.27 Gef.: 46.16	8.89 8.85	7.71 7.73	147	farblos quant.

4. Platinkomplexe mit Vorstufen von α,β -Dehydroamino-säuren

4.1. N-Chlorierung von Platin(II)-Aminosäureesterkomplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Platin(II)-Komplexe 38 - 40 :

1.0 mmol des $cis\text{-}Cl_2Pt(\text{Aminosäureesters})_2$ wird in 40 ml abs. Methylenchlorid vollständig gelöst. Unter Trockeneiskühlung werden langsam 2.13 mmol (0.25 ml) tert.-Butylhypochlorit zuge-
getropft , wobei sich die Lösung dunkler färbt. Bei 24 stündi-
gem Rühren, wobei langsam auf RT erwärmt wird, hellt sie sich
wieder auf. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum ent-

fernt. Das anfallende gelbe Öl wird mit etwas Ether versetzt und mit Pentan überschichtet, wobei es kristallisiert. Abzentrifugieren, Waschen mit Ether und Pentan und Trocknen im Vakuum liefert ein gelbes Pulver.

Tab. 47: Analysendaten der Komplexe 38 - 40

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausbeute
		C	H	N		
<u>38</u>	$C_8H_{16}Cl_4N_2O_4Pt$ (541.15)	Ber.: 17.75 Gef.: 17.99	2.99 3.57	5.18 5.22	98 (Z.)	gelb 45
<u>39</u>	$C_{10}H_{20}Cl_4N_2O_4Pt$ (569.21)	Ber.: 21.10 Gef.: 21.04	3.55 4.05	4.92 5.14	110 (Z.)	gelb 41
<u>40</u>	$C_{16}H_{32}Cl_4N_2O_4Pt$ (653.39)	Ber.: 29.41 Gef.: 29.68 Ber. % Cl: Gef. % Cl:	4.95 5.39 21.70 22.20	4.29 4.37	153 (Z.)	gelb 59

4.2. Addition ungesättigter Leuchs'scher Anhydride
an Platin(0)-Verbindungen

trans-Hydrido ((4-ethyliden)-oxazoli-2,5-dion-3-ato-)⁸⁵⁾bis(tri-
phenylphosphan)platin(II) 42 :

115 mg (0.90 mmol) 4-ethyliden-oxazoli-2,5-dion⁸⁵⁾ und 676 mg (0.90 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin(0) werden in 10 ml Methylenchlorid 24 h bei RT gerührt. Die gelbbraune Lösung wird im Vakuum eingeengt bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird mehrmals mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

trans-Hydrido ((4-propyliden)-oxazoli-2,5-dion-3-ato)bis(tri-
phenylphosphan)-platin(II) 43 :

282 mg (2.0 mmol) des ungesättigten Leuchs'schen Anhydrids⁸⁵⁾ werden mit 1.491 g (2.0 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin(0) in 20 ml abs. Toluol bei RT gerührt. Aus der zunächst klaren Lösung setzt sich nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag ab. Nach ca. 30 min wird dieser abzentrifugiert und die überstehende Lösung in kaltes Hexan getropft, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

trans-Hydrido((4-benzyliden)-oxazoli-2,5-dion-3-ato)bis(tri-phenylphosphan)-platin(II) 44 :

115 mg (0.61 mmol) des entsprechenden Oxazolidions⁸⁵⁾ und 454 mg (0.61 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin(0) werden in 18 ml Methylenchlorid 20 h bei RT gerührt. Die klare gelbe Lösung wird eingeeengt, wobei ein gelbes Öl anfällt. Dies wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und in Hexan gefällt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Weitere Reinigung durch Chromatographie über eine Cellulose-Säule (L.M. CH₂Cl₂) liefert das analysenreine Produkt.

η^2 -(4-propyliden und 4-isobutyliden)-Oxazoli-2,5-dion - bis(triphenylphosphan)-platin(0) 45 und 46 :

1.0 mmol (142 mg (für 45) bzw. 155 mg (für 46)) des entsprechenden Oxazolidions und 1.0 mmol (747 mg) Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin(0) werden in 15 ml abs. Toluol 30 min bei RT gerührt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Man zentrifugiert, wäscht den Niederschlag mit Toluol und trocknet ihn im Hochvakuum.

Die Analysendaten der Komplexe 42 - 46 sind in Tab.48 zusammen gefaßt.

Tab. 48: Analysendaten der Komplexe 42 - 46

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % C H N	Smp. °C	Farbe % Ausb.
<u>42</u>	$C_{41}H_{35}NO_3P_2Pt$ (846.80)	Ber.: 58.15 4.17 1.65 Gef.: 57.59 3.79 1.66	218 (Z.)	farblos 61
<u>43</u>	$C_{42}H_{37}NO_3P_2Pt$ (860.79)	Ber.: 58.60 4.33 1.62 Gef.: 56.58 4.93 1.92	195 (Z.)	hellgelb 35
<u>44</u>	$C_{46}H_{37}NO_3P_2Pt$ (908.87)	Ber.: 60.79 4.11 1.54 Gef.: 60.58 4.26 1.63	148 (Z.)	farblos 36
<u>45</u>	$C_{42}H_{37}NO_3P_2Pt$ (860.79)	Ber.: 58.60 4.33 1.62 Gef.: 58.61 5.14 1.91	169 (Z.)	farblos 65
<u>46</u>	$C_{43}H_{39}NO_3P_2Pt$ (874.81)	Ber.: 59.04 4.49 1.60 Gef.: 58.61 4.80 1.52	176 (Z.)	farblos 44

5. Komplexe mit anderen ungesättigten Aminosäuren

Bis(dehydroarmentomycin-N,O)-palladium(II) 47 :

4.0 mmol (680 mg) Dehydroarmentomycin werden in 25 ml Wasser bei 45°C gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der 3 h bei dieser Temp. gerührt wird. Zentrifugieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum liefert das analysenreine Produkt.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(allylglycinato-N,O)-molybdän 48:

Zu einer Suspension von 1.0 mmol (115 mg) Allylglycin in 18 ml abs. Methanol gibt man eine Lösung von 1.0 mmol Natriummethylat in 3 ml Methanol. Zu der entstandenen klaren Lösung wird 1.0 mmol (289 mg) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdänchlorid ¹⁷⁰⁾ gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von hellrot nach dunkelrot verändert. Es wird 12 h bei RT gerührt, anschließend im Vakuum etwas eingeengt und mit Ether überschichtet. Der entstehende rote Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Ether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird zweimal aus Methanol umgefällt.

Tab. 49: Analysendaten der Komplexe 47, 48 :

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %				Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N	Cl		
<u>47</u>	$C_8H_8Cl_4N_2O_4Pd$ (444.38)	Ber.: 21.62 Gef.: 21.96	1.82 2.10	6.31 6.10	31.91 32.40	187 (Z.)	gelb 93
<u>48</u>	$C_{12}H_{13}NO_4Mo$ (331.20)	Ber.: 43.51 Gef.: 42.46	3.96 5.05	4.23 4.25	- -	203 (Z.)	rot 45

6. Palladium(II)-Oximkomplexe

Allgemeine Darstellungsmethode für die Komplexe 49 - 58 :

Zu einer wässrigen Lösung von 2.0 mmol Natrium - α -ketocarboxylat gibt man 2.0 mmol des entsprechenden O-Hydroxylamin-derivats·HCl und 2.0 mmol 1N NaOH (2 ml). Nach 10 - 24 stündigem Rühren bei RT tropft man eine wässrige Lösung von 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 zu. An der Eintropfstelle wird die braune Palladat-Lösung sofort entfärbt. Nach Beendigung der Zugabe (in einigen Fällen bereits während des Zutropfens) beginnt sich ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Nach gründlichem Waschen mit kaltem Wasser wird im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Bei der Synthese der Komplexe 52 und 56 wurde wegen der besse-

ren Löslichkeit das Calciumsalz der Ketocarbonsäure verwendet.

Arbeitsvorschrift zur katalytischen Hydrierung der Verb. 51 bis 54:

0.5 mmol der Komplexe 51 - 54 werden in 10 ml Methanol bzw. Wasser suspendiert und mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Es wird bei RT 20 min ein leichter Wasserstoffstrom durchgeleitet, wobei eine farblose Lösung entsteht, in der sich ein schwarzer Niederschlag absetzt. Mehrmaliges Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels liefert einen farblosen, z.T. öligen Rückstand, der beim mehrmaligen Digerieren mit Ether/Pentan kristallisiert. Trocknen im Vakuum liefert die Verbindungen 59 - 62, deren $^1\text{H-NMR}$ -Daten in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten²⁴²⁾ stehen.

Tab. 50: Analysendaten der Verbindungen 49 - 62 :

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>49</u>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ (346.60)	Ber.: 20.79 Gef.: 20.16	3.50 3.12	8.08 8.19	>250	gelb 89
<u>50</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pd}$ (516.82)	Ber.: 41.83 Gef.: 41.54	4.30 4.25	5.42 5.44	>250	gelb 83
<u>51</u>	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ (374.66)	Ber.: 25.64 Gef.: 26.57	4.31 3.19	7.48 7.53	>250	gelb 78

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>52</u>	$C_{10}H_{20}N_2O_8Pd$ (404.74)	Ber.: 29.87 Gef.: 28.99	5.49 5.01	6.92 6.93	>250	gelb 51
<u>53</u>	$C_8H_{12}N_2O_6Pd$ (338.62)	Ber.: 28.37 Gef.: 28.24	3.58 3.55	8.27 8.27	201	gelb 59
<u>54</u>	$C_{20}H_{20}N_2O_6Pd$ (490.82)	Ber.: 48.94 Gef.: 48.77	4.12 4.04	5.71 5.46	185	gelb 90
<u>55</u>	$C_{10}H_{16}N_2O_6Pd$ (366.68)	Ber.: 32.75 Gef.: 32.33	4.41 4.63	7.64 7.61	168	gelb 52
<u>56</u>	$C_{12}H_{20}N_2O_6Pd$ (394.74)	Ber.: 36.51 Gef.: 36.40	5.12 5.37	7.10 7.18	196	gelb 45
<u>57</u>	$C_{18}H_{16}N_2O_6Pd$ (462.76)	Ber.: 46.71 Gef.: 43.68	3.49 2.95	6.05 5.88	190	gelb 29
<u>58</u>	$C_{20}H_{20}N_2O_6Pd$ (480.82)	Ber.: 48.94 Gef.: 48.39	4.12 4.29	5.71 6.11	158	gelb 47
<u>59</u>	$C_3H_{11}NO_2$ (89.11)	Ber.: 40.43 Gef.: 36.65	7.93 7.90	15.72 15.64	>200	farblos 91
<u>60</u>	$C_9H_{11}NO_2$ (165.21)	Ber.: 65.43 Gef.: 66.02	6.72 6.89	8.48 8.47	>200	farblos quant.
<u>61</u>	$C_4H_9NO_2$ (103.14)	Ber.: 46.58 Gef.: 46.86	8.81 8.81	13.58 13.59	-	farblos quant.
<u>62</u>	$C_5H_{11}NO_2$ (117.12)	Ber.: 51.25 Gef.: 51.55	9.48 9.35	11.96 11.97	-	farblos quant.

7. Optisch aktive Palladium(II)-Schiffbasekomplexe

7.1. Synthese der Verbindungen 63 - 74 :

(S)-phenylethylamino-(N-[2-(1-carboxypropyliden) - (S)-phenylethylamin-N,O]-chloropalladium(II) 63 :

2.0 mmol (220 mg) Natriumpyruvat, 2.0 mmol (242 mg) S-Phenylethylamin und 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 werden in 4 ml Wasser bei RT 2 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird mit kaltem Wasser, Ethanol und Ether gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet.

(S)-phenylethylamino-[N-(2-(1-carboxy)butyliden)-(S)-phenylethylamin-N,O]-chloropalladium(II) 64 :

2.0 mmol (248 mg) des Natriumsalzes der Ketocarbonsäure und 2.0 mmol (242 mg) (S)-Phenylethylamin werden in 30 ml abs. Methanol 2 h bei RT gerührt. Zu der klaren Lösung gibt man 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 , wobei eine gelbe Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingeeengt bis ein gelber Niederschlag ausfällt, der isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Die Darstellung der Komplexe 65 und 66 erfolgt auf gleichem Weg.

Tab. 51: Analysendaten der Verbindungen 63 - 66

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %				Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N	Cl		
<u>63</u>	$C_{19}H_{23}ClN_2O_2Pd$ (453.29)	Ber.: 50.34 Gef.: 50.00	5.12 5.51	6.18 6.32	7.82 7.60	115 (Z.)	gelb 61
<u>64</u>	$C_{20}H_{25}ClN_2O_2Pd$ (467.32)	Ber.: 51.40 Gef.: 51.74	5.40 5.88	6.00 5.89		131 (Z.)	gelb 70
<u>65</u>	$C_{24}H_{25}ClN_2O_2Pd$ (515.36)	Ber.: 55.93 Gef.: 52.95	4.90 4.41	5.44 5.99		155 (Z.)	gelb 75
<u>66</u>	$C_{22}H_{29}ClN_2O_2Pd$ (495.38)	Ber.: 53.34 Gef.: 53.06	5.91 6.37	5.66 5.52		147 (Z.)	gelb 84

Allgemeine Darstellungsmethode für die Verbindungen 67-74 :

2.0 mmol des Natriumsalzes der entsprechenden α -Ketocarbonsäure werden mit 2.0 mmol des opt. aktiven Amins in 40 ml abs. Methanol bei RT gerührt.*¹ Zu der klaren Lösung werden 1.0 mmol Na_2PdCl_4 zugegeben. Nachdem sich das Palladat aufgelöst hat, wird noch 1 h bei RT weitergerührt, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen, der z. T. ölige Rückstand in 10 ml Hexan gerührt, bis er kristallisiert. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Hexan und anschließend mit Wasser kräftig gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

*¹ Reaktionszeiten: 67: 3 h; 69: 20 h; 68,70-73: 3 d; 74: 30 d

7.2. Asymmetrische Hydrierung der Komplexe 67a,b, 68, 71a,b:

0.5 mmol des zu hydrierenden Komplexes werden in 40 ml abs. Methanol gelöst und mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Bei 40°C bzw. 10°C wird 4 h ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet, wobei die Lösung entfärbt wird. Die Suspension wird mehrmals filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der farblose Rückstand mit Ether digeriert und getrocknet.

Nach Veresterung der Carboxylgruppe der entstandenen Aminosäuren mit n-Propanol wird die Aminogruppe mit Pentafluorpropionsäureanhydrid acyliert und auf einer Chirasil-Val-Säule²⁴¹⁾ gaschromatographisch analysiert (s.S. 87). - Die ¹H-NMR-Daten stimmen gut mit Literaturwerten²⁴²⁾ überein.

Tab. 52: Analysendaten der Verbindungen 67 - 74:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>67a</u>	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd (486.88)	Ber.: 54.27 Gef.: 53.69	4.98 5.30	5.76 5.81	192 (Z.)	hellgelb 78
<u>67b</u>	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd (486.88)	Ber.: 54.27 Gef.: 52.87	4.98 4.95	5.76 5.78	190 (Z.)	hellgelb 80
<u>68</u>	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd (418.86)	Ber.: 45.88 Gef.: 44.86	6.75 6.35	6.69 6.62	131 (Z.)	gelb 85
<u>69a</u>	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd (514.93)	Ber.: 55.98 Gef.: 55.81	5.49 5.74	5.44 5.72	126 (Z.)	gelb 89

Fortsetzung Tab. 52:

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>69b</u>	$C_{24}H_{28}N_2O_4Pd$ (514.93)	Ber.: 55.98 Gef.: 55.48	5.49 5.62	5.44 5.51	164 (Z.)	gelb 87
<u>70</u>	$C_{18}H_{32}N_2O_4Pd$ (446.92)	Ber.: 48.37 Gef.: 48.54	7.23 7.43	6.27 6.07	165	gelb 37
<u>71a</u>	$C_{34}H_{32}N_2O_4Pd$ (639.08)	Ber.: 63.89 Gef.: 63.45	5.06 5.41	4.38 4.32	178	hellgelb 79
<u>71b</u>	$C_{34}H_{32}N_2O_4Pd$ (639.08)	Ber.: 63.89 Gef.: 62.40	5.06 5.07	4.38 4.43	180 (Z.)	hellgelb 75
<u>72</u>	$C_{28}H_{36}N_2O_4Pd$ (571.06)	Ber.: 58.89 Gef.: 58.42	6.37 6.25	4.91 4.98	125	gelb 68
<u>73a</u>	$C_{26}H_{36}N_2O_4Pd$ (543.00)	Ber.: 57.51 Gef.: 57.20	5.95 6.37	5.16 5.43	128	gelb 78
<u>73b</u>	$C_{26}H_{32}N_2O_4Pd$ (543.00)	Ber.: 57.51 Gef.: 54.68	5.95 5.74	5.16 5.30	128	gelb 82
<u>74</u>	$C_{28}H_{36}N_2O_4Pd$ (571.06)	Ber.: 58.89 Gef.: 58.53	6.37 6.78	4.91 4.91	186	gelb 81

8. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren und deren Estern

8.1. Iridium(I)-Aminosäureesterkomplexe

Allgemeine Darstellungsvorschrift für (1,5-Cyclooctadien)- Aminosäureester-Iridium(I)-chlorid - Komplexe 75 - 77 :

0.5 mmol (336 mg) des dimeren $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}$ -Komplexes²²⁴⁾ werden in 10 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung tropft man 1.0 mmol des Aminosäureesters in 5 ml Methylenchlorid. Nach 2 min wird die rote Lösung grünlich. Man rührt 30 min bei RT und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bis auf ca. 5 ml ab. Diese Lösung tropft man in kaltes Hexan, worauf ein grünlicher, z.T. öligler Niederschlag ausfällt. Man rührt solange, bis er vollständig kristallisiert ist, wäscht mit Ether und Hexan und trocknet im Vakuum.

Tab. 53: Analysendaten der Komplexe 75 - 77

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>75</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClNO}_2\text{Ir}$ (438.99)	Ber.: 32.83 Gef.: 33.44	4.83 5.14	3.19 3.24	122	gelb 59
<u>76</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClNO}_2\text{Ir}$ (438.99)	Ber.: 32.83 Gef.: 32.20	4.83 5.08	3.19 3.20	152	gelbgrün 75
<u>77</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ClNO}_2\text{Ir}$ (467.05)	Ber.: 36.00 Gef.: 36.40	5.41 5.37	3.00 2.96	170	gelbgrün 43

8.2. Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäureanionen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Komplexe 78-84:

Man suspendiert 0.5 mmol (336 mg) Ir(COD)Cl-Dimeres in je 5 ml Wasser und Aceton und tropft eine Lösung von 1.0 mmol Aminosäure, 1.0 mmol NaOH (1ml 1N) in 3 ml Wasser zu. Die rote Suspension wird grün. Man rührt 45 min bei RT, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und zentrifugiert den grünen Niederschlag. Gründliches Waschen mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum liefert analysenreine Produkte.

Tab. 54: Analysendaten der Komplexe 78 - 84

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. °C	Farbe % Ausb.
		C	H	N		
<u>78</u>	$C_{10}H_{16}NO_2Ir$ (374.47)	Ber.: 32.07 Gef.: 32.14	4.32 4.57	3.74 3.66	>240	grüngelb 78
<u>79</u>	$C_{11}H_{18}NO_2Ir$ (388.52)	Ber.: 34.00 Gef.: 33.86	4.58 5.10	3.61 3.43	>240	grün 91
<u>80</u>	$C_{17}H_{22}NO_2Ir$ (464.62)	Ber.: 43.94 Gef.: 43.56	4.78 5.05	3.02 2.95	>250	grün 62
<u>81</u>	$C_{13}H_{21}NO_2Ir$ (416.52)	Ber.: 37.49 Gef.: 37.22	5.32 5.42	3.36 3.30	>250	grün 86
<u>82</u>	$C_{14}H_{24}NO_2Ir$ (430.55)	Ber.: 39.06 Gef.: 39.23	5.62 6.15	3.25 3.17	>250	grün 81

Fortsetzung S. 131

Fortsetzung Tab. 54

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			Smp. Farbe	
		C	H	N	°C	% Ausb.
<u>83</u>	$C_{12}H_{18}NO_2Ir$ (400.48)	Ber.: 35.99 Gef.: 36.48	4.53 4.78	3.50 3.36	>250	grün 72
<u>84</u>	$C_{16}H_{20}NO_2Ir$ (450.56)	Ber.: 42.65 Gef.: 42.26	4.47 4.86	3.11 3.07	>250	grün 84

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Platin(0), Platin(II), Palladium(II), Nickel(II), Kupfer(II), Molybdän(II) und Iridium(I)-Komplexe mit α -Aminosäuren, deren Estern und Vorstufen (Imino-, Dehydroaminoverbindungen und ungesättigten Leuchs'schen Anhydriden) beschrieben.

Das Anion von 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure läßt sich chelatartig an Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II)-Ionen koordinieren. Die Umsetzung dieser Bis-chelatkomplexe mit DMF-Acetal liefert die entsprechenden Schiffbasekomplexe.

Weitere Schiffbasekomplexe dieser Aminosäure und ihres Ethylesters mit Brenztraubensäure und Salicylaldehyd werden beschrieben.

Der Ethylester dieser natürlich vorkommenden Aminosäure setzt sich mit Platin(II) und Palladium(II)-Salzen um, wobei im letzteren Fall die trans, im Falle von Platin(II) die cis - Dichlorobis(aminosäureester)-Verbindung resultiert. Die trans Platin-Verbindung ist durch Reaktion des Platin-bischelatkomplexes mit Chlorwasserstoff in Ethanol zugänglich, wobei gleichzeitig die Öffnung der Chelatringe und Veresterung der Carboxylatgruppe erfolgt.

Bei der katalytischen Hydrierung dieser Verbindung erfolgt neben der reduktiven Abspaltung von Platin als Aminoschutzgruppe auch eine Öffnung des Dreirings zum α -Aminobuttersäureethylester-Hydrochlorid.

Verschiedene, an Platin(II) koordinierte Aminosäureesterliganden lassen sich am Komplex durch tert.-Butylhypochlorit am Stickstoff monochlorieren.

α,β -ungesättigte- α -Aminosäureester koordinieren an Palladium(II) entweder einzähnig über die Aminogruppe, oder zweizähnig über das Aminostickstoff- und Carboxylatsauerstoffatom.

An der metallorganischen Lewis-Säure $(CO)_5ReBF_3$ erfolgt ausschließlich Koordination über die Aminogruppe.

α -Iminocarbonsäureester setzen sich mit $PdCl_2$ zu den über den Iminostickstoff koordinierten trans-Dichloro -Palladium(II)-Komplexen um.

Sowohl Palladium(II)-Dehydroamino- als auch die Palladium-Iminosäureester-Komplexe lassen sich zur Aminosäuresynthese durch katalytische Hydrierung verwenden.

β,γ -und γ,δ ungesättigte α -Aminosäuren koordinieren chelatartig an Palladium(II) und Molybdän(II)-Verbindungen.

$(Ph_3P)_2PtC_2H_4$ setzt sich mit ungesättigten Leuchs'schen Anhydriden sowohl unter Bildung der oxidativen Additionsprodukte, als auch zu olefinisch koordinierten Komplexen um.

Durch Reaktion von α -Ketocarbonsäuren und O-Hydroxylamin-derivaten mit Na_2PdCl_4 gelingt die Synthese chelatgebundener Palladium(II)-Oximkomplexe, deren cis-Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.

α -Ketocarbonsäuren und optisch aktive Amine setzen sich in wässriger Lösung mit Na_2PdCl_4 zu Monochelat-Schiffbasekomplexen um, die zusätzlich einen koordinierten Amin- und Chloro-Liganden enthalten. Im nicht wässrigen Medium lassen sich die Bischelat-Schiffbasekomplexe isolieren, die als Zwischen-

stufen bei der katalytischen asymmetrischen reduktiven Aminierung von α -Ketocarbonsäuren angenommen werden. Diese Komplexe lassen sich zu α -Aminosäuren, z.T. unter asymmetrischer Induktion, hydrieren.

Die Chlorobrücken des dimeren (COD)IrCl-Komplexes lassen sich mit α -Aminosäureestern und Anionen von α -Aminosäuren zu den N- bzw. N,O-koordinierten (COD)Ir-Aminosäurekomplexen spalten.

E. Dank

Ich danke Herrn R. Bartsch, Herrn S. Glaser, Herrn U. Simmrock sowie Frau E. Christoph für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika.

Mein Dank gilt Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau G. Hanatschek und Frau M. Maurer für die Aufnahme der IR-Spektren, Frl. E. Eichin und Frau Jontczak für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. Bovermann, MPI für Biochemie, Martinsried, für die Durchführung der chromatographischen Aminosäureanalysen sowie Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann für die Ausführung der Röntgenstrukturanalysen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises und Frau H. Hroß danke ich für freundschaftliche Zusammenarbeit.

F. Literaturverzeichnis

- 1) G.L. Eichhorn (Ed.), "Inorg. Biochemistry", Elsevier, Amsterdam 1973.
- 2) H. Sigel (Ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Marcel Dekker, New York 1974.
- 3) M.G. Bezrukov, A.M. Belousova und V.A. Sergeev, Russ. Chem. Rev. 51, 397 (1982).
- 4) W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo De Castro, L. Olgemöller und B. Purucker, Chem. Ber. 118, 3135 (1985).
- 5) S. Akabori, Nature 178, 323 (1956)
- 6) K.K. Babievskii und V.K. Latov, Russ. Chem. Rev. 38, 456 (1969).
- 7) B. Rosenberg, L. Van Camp, J.E. Trosko und V.H. Mansour, Nature 222, 385 (1969).
- 8) I. Wagner und H. Musso, Angew. Chem. 95, 827 (1983).
- 9) L.F. Burroughs, Nature 179, 360 (1957).
- 10) M.L. Vahatalo und A.I. Virtanen, Acta Chem. Scand. 11, 741 (1957).
- 11) D.O. Adams und S.F. Yang, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 76, 170 (1979).
- 12) K. Lürssen, K. Naumann und R. Schröder, Z. Pflanzenphysiol. 12, 285 (1979).
- 13) J.P. Konze und H. Kende, Planta 146, 293 (1979).
- 14) Y.B. Yu, D.O. Adams und S.F. Yang, Arch. Biochem. and Biophys. 198, 280 (1979).
- 15) M.C. Pirrung, J. Am. Chem. Soc. 105, 7207 (1983).

- 16) J.S. Thompson, R.L. Harlow und J.F. Whitney, J. Am. Chem. Soc. 105, 3522 (1983).
- 17) A. Strecker, Ann. 75, 27 (1850).
- 18) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Interscience, New York 1970.
- 19) L.E. Maley und D.P. Mellor, Austr. J. Sci. Res. A 2, 579 (1949).
- 20) R.A. Condrate und K. Nakamoto, J. Chem. Phys. 42, 2590 (1965).
- 21) J.F. Jackovitz, J.A. Durkin und J.L. Walter, Spectrochim. Acta A 23, 67 (1967).
- 22) J.F. Jackovitz und J.L. Walter, Spectrochim. Acta 22, 1393 (1966).
- 23) L.M. Volshtein, Koord. Khim. 1, 595 (1975) (CA: 83, 107416)
- 24) J.J. Kharitonov, H. Bissinger, E. Ambach und W. Beck, Z. Naturforsch. 37b, 1034 (1982).
- 25) M.J. O'Donnel, W.A. Bruder, T.M. Eckrich, D.F. Shullenberger und G.S. Staten, Synthesis 1984, 127.
- 26) W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger, Chem. Ber. 115, 2556 (1982).
- 27) H. Bissinger, Diss. Univ. München 1984 und dort zit. Lit.
- 28) M.P. Springer und C. Curran, Inorg. Chem. 2, 1270 (1963).
- 29) U. Taubald, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. 117, 1003 (1984) und dort zit. Lit.
- 30) I.I. Chernaev, Izv. Plat. 4, 423 (1926).
- 31) G.B. Kauffman, J. Chem. Educ. 54, 86 (1977).

- 32) K.P. Beaumont und C.A. Mc Auliffe, Inorg. Chim. Acta 8, 105, (1974).
- 33) T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, Coord. Chem. Rev. 10, 335 (1973).
- 34) F.R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science Publishers Ltd., London 1973.
- 35) G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm 49, 21 (1892).
- 36) C.F.H. Tipper, J. Chem. Soc. 1955, 2045.
- 37) D.M. Adams, J. Chatt und R.G. Guy, Proc. Chem. Soc. 1960, 179.
- 38) M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani und U. Belluco, J. Organomet. Chem. 65, 407 (1974).
- 39) M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani und U. Belluco, J. Organomet. Chem. 46, C 29 (1972).
- 40) J. Rajaram und I.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 100, 829 (1978).
- 41) W.J. Irwin und F.J. Mc Quillin, Tetrahedron Lett. 1968, 1937.
- 42) G.W. Littlecott, F.J. Mc Quillin und K.G. Powell, Inorg. Synthesis 16, 113 (1976).
- 43) R.J. Puddephatt, Coord. Chem. Rev. 33, 149 (1980).
- 44) J.R. Durig, R. Layton, D.W. Sink und B.R. Mitchell, Spectrochim. Acta 21, 1367 (1965).
- 45) J.A. Kieft und K. Nakamoto, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2561 (1967).
- 46) U. Schöllkopf, D. Hoppe und R. Jentsch, Chem. Ber. 108, 1580 (1975).
- 47) I.A. Baidina, N.V. Podberezskaya, L.F. Krylova und S.V. Borisov, Zh. Strukt. Khim. 22, 183 (1981) (CA 95, 106747a).

- 48) F.H. Allen, Acta Cryst. Sect. B 36, 81 (1980).
- 49) F.H. Allen, Acta Cryst. Sect. B 37, 890 (1981).
- 50) R.E. Long, H. Maddox und K.N. Trueblood, Acta Cryst. Sect. B 25, 2083 (1969).
- 51) R. Usha und K. Venkatesan, Acta Cryst. Sect. B 35, 2730 (1979).
- 52) M.A.M. Meester, H. Schenk und C.H. Mac Gillary, Acta Cryst. Sect. B 27, 630 (1971).
- 53) O. Bastiansen, F.N. Fritsch und K. Hedberg, Acta Cryst. 17, 538 (1964).
- 54) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907.
- 55) A. Nakahara, Y. Yamamoto und H. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1137 (1964).
- 56) Y. Nakao, K. Sakurai und A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 1971 (1966); 40, 1536 (1967).
- 57) H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao und A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 255 (1968).
- 58) Y. Nakao und A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 187, (1973).
- 59) P. Pfeiffer, W. Offermann und H. Werner, J. Prakt. Chem. 159, 313 (1942).
- 60) R.H. Holm, in "Inorganic Biochemistry", Vol. II, Ed. G.L. Eichhorn, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 1137 ff.
- 61) E. Ambach, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. 116, 659 (1983).
- 62) J.J. Fitt und H.W. Gschwend, J. Org. Chem. 42, 2639 (1977).
- 63) H.C. Freeman und J.M. Guss, Acta Cryst. Sect. B 24, 1133 (1968).

- 64) H.C. Freeman, M.R. Snow, I. Nitta und K. Tanita, *Acta Cryst.* 17, 1463 (1964).
- 65) P.J. Lawson, M.G. Mc Carthy und A.M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6710 (1982).
- 66) P.D. Ford, K.B. Volan und D.C. Povey, *Inorg. Chim. Acta* 61, 189 (1982).
- 67) L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio und G. Del Re, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 815 (1960).
- 68) E. Ambach und W. Beck, *Chem. Ber.* 118, 2722 (1985).
- 69) M. Yu Lukina, *Russ. Chem. Rev.* 31, 419 (1962).
- 70) A.J. Gordon, *J. Chem. Educ.* 44, 461 (1967).
- 71) C.H. Stammer, in B. Weinstein (Ed.), "The Chemistry and Biochemistry of Aminoacids, Peptides and Proteins", Marcel Dekker, New York 1982, S. 33 ff.
- 72) U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler und H. Poisel, "Progress in the Chemistry of Org. Natural Products", Vol. 37, S. 255 ff., Springer Verlag, Wien-New York 1979.
- 73) A.L. Demain, in J.F. Snell (Ed.), "Biosynthesis of Antibiotics", Academic Press, London - New York 1966, S. 29 f.
- 74) B.W. Bycroft, *Nature* 224, 595 (1969).
- 75) B.W. Bycroft, D. Cameron, A. Hassanali-Walji und A.W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2539.
- 76) W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 16, 106 (1983).
- 77) D. Valentine Jr. und J.W. Scott, *Synthesis* 1978, 329.
- 78) H. Brunner, *Chem. i. unserer Zeit* 14, 177 (1980).
- 79) V. Ćaplar, G. Comisso und V. Sunjic, *Synthesis* 1981, 85.
- 80) A. De Cian, R. Weiss, J.P. Haudegond, Y. Chauvin und D. Commereuc, *J. Organomet. Chem.* 187, 73 (1980).

- 81a) A.S.C. Chan, J.J. Pluth und J. Halpern, Inorg. Chim. Acta 37, L 477 (1979).
- 81b) J.M. Brown und P.A. Chaloner, J. Am. Chem. Soc. 102, 3040 (1980).
- 82) N.W. Alcock, J.M. Brown, A.E. Derome und A.R. Lucy, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1985, 575.
- 83) T. Moriya, K. Matsumoto und M. Miyoshi, Synthesis 1981, 915.
- 84) C.G. Shin, M. Masaki und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3219 (1970).
- 85) C.G. Shin, Y. Yonezawa und J. Yoshimura, Chem. Letters 1976, 1075.
- 86) C.G. Shin, Y. Yonezawa, K. Unoki und J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jap. 52, 1657 (1979).
- 87a) D. Knittel, Synthesis 1985, 186.
- 87b) D. Knittel, Monatsh. Chem. 115, 523, 1335 (1984); 116, 1133 (1985); 117, 491 (1986).
- 88) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. 99, 2526 (1966).
- 89) U. Schmidt und E. Öhler, Angew. Chem. 89, 344 (1977).
- 90) H. Poisel, Chem. Ber. 110, 942 (1977).
- 91) C.G. Shin, Y. Yonezawa und J. Yoshimura, Chem. Letters 1981, 1935.
- 92) T. Iimori, Y. Nii, T. Izawa, S. Kobayashi und M. Ohno, Terathedron Lett. 27, 2525 (1979).
- 93) H. Ahlbrecht, Angew. Chem. 83, 891 (1971).
- 94) W. Walther und J. Krohn, Lieb. Ann. Chem. 1973, 443.
- 95) W.G. Jackson, A.M. Sargeson, P.A. Tucher und A.D. Watson,

- J. Am. Chem. Soc. 103, 533 (1981).
- 96) E.K. Chong, J. Macb. Harrowfield, W.G. Jackson, A.M. Sargeson und J. Springborg, J. Am. Chem. Soc. 107, 2015 (1985).
- 97) M.R. Rosenthal, J. Chem. Educ. 50, 331 (1973).
- 98) M. Oltmanns und R. Mews, Z. Naturforsch. B 35, 1324 (1980).
- 99) W. Beck, K. Schlöter, Z. Naturforsch. B 33, 1214 (1978).
- 100) S.H. Strauss, K.D. Abney, K.M. Long und O.P. Anderson, Inorg. Chem. 23, 1994 (1984).
- 101) W. Beck und K. Schlöter, Z. Naturforsch. B 35, 985 (1980).
- 102) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J. Organomet. Chem. 214, 81 (1981).
- 103) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. B 38, 1466 (1983).
- 104) K. Raab, Diss. Univ. München 1984.
- 105) W. Sacher, Diss. Univ. München 1986.
- 106) S. Kawaguchi, Coord. Chem. Rev. 70, 51 (1986).
- 107) R.H. Holm, G.W. Everett, Jr., A. Chakravorty, Progress in Inorg. Chem. 7, 176 (1966).
- 108) G.F. Svatos, C. Curran und J.V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 77, 6159 (1955).
- 109) M. Basato, B. Corain, A.C. Veronese, F.D. Angeli, G. Valle und G. Zanotti, J. Org. Chem. 49, 4696 (1984).
- 110) F. Scavo und P. Helquist, Tetrahedron Lett. 26, 2603 (1985).
- 111) H.F. Holtzclaw Jr., J.P. Collman und R.M. Alire, J. Am. Chem. Soc. 80, 1100 (1958).
- 112) L.J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen, London 1958, S. 144 ff.

- 113) P.H. Capman, R.P. Houghton und C.S. Williams, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1183.
- 114) M.R. Churchill, Inorg. Chem. 5, 1608 (1966).
- 115) P.K. Hon, C.E. Pfluger und R.F. Belford, Inorg. Chem. 6, 730 (1967).
- 116) J.F. Malone und W.S. Mc Donald, J. Chem. Soc.(A) 1970, 3124.
- 117) J.R. Wiesner und E.C. Lingafelter, Inorg. Chem. 5, 1770 (1966).
- 118) F. Knoop und H. Oesterlin, Z. Phys. Chem. 148, 294 (1925); 170, 186 (1927).
- 119) E.F. Gale, Chem. Ind. 1948, 131.
- 120) S. Sakurai, J. Biochem. 43, 851 (1956); 44, 47, 557 (1957); 45, 379 (1958).
- 121) M. Yamaguchi, M. Saburi und S. Yoshikawa, J. Am. Chem. Soc. 106, 8293 (1984).
- 122) J. Meder, W. Petri und W. Beck, Chem. Ber. 117, 827 (1984).
- 123) J.C. Fiaud und H.B. Kagan, Tetrahedron Lett. 1970, 1813.
- 124) C.G. Shin, M. Masaki und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1657 (1971).
- 125) H. Poisel und U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975).
- 126) J. Halpern, Pure and Appl. Chem. 55, 99 (1983).
- 127) Yu. N. Kukushkin, Sov. J. Coord. Chem. 10, 159 (1984).
- 128) Yu. N. Kukushkin, Zh. Neorg. Khim. 2, 2371 (1957).
- 129) Yu. N. Kukushkin, Russ. J. Inorg. Chem. 4, 1131 (1959).
- 130) Yu. N. Kukushkin, Russ. J. Inorg. Chem. 5, 946 (1960).
- 131) Yu. N. Kukushkin, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 59, 560, 884 und 1242 (1961).

- 132) Yu. N. Kukushkin, Zh. Neorg. Khim. 7, 1795 (1962).
- 133) Yu. N. Kukushkin und Y.S. Vershavskii, Russ. J. Inorg. Chem. 11, 193 (1966).
- 134) B.C. Lane, J.E. Lester und F. Basolo, Chem Comm. 1971, 1618.
- 135) V.L. Goedkin, Chem. Comm. 1972, 207.
- 136) H. Bissinger und W. Beck, Z. Naturforsch. 40b, 507 (1985).
- 137) Yu. S. Varshavskii und Yu. N. Kukushkin, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 723 (1965).
- 138) H. Leuchs, Ber. dt. Chem. Ges. 39, 857 (1906).
- 139) H. Leuchs und W. Manasse, Ber. dt. Chem. Ges. 40, 3235 (1907).
- 140) J.L. Bailey, Nature 164, 889 (1949).
- 141) R.S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. 1961, 273.
- 142) A.D. Allen und C.D. Cook, Can. J. Chem. 42, 1063 (1964).
- 143) J.P. Birk, J. Halpern und A.L. Pickard, J. Am. Chem. Soc. 90, 449 (1968).
- 144) J.P. Birk, J. Halpern und A.L. Pickard, Inorg. Chem. 7, 2672 (1968).
- 145) F. Cariati, R. Ugo und F. Bonati, Inorg. Chem. 5, 1128 (1968).
- 146) D.M. Roundhill, P.B. Tripathy und B.W. Rencoe, Inorg. Chem. 10, 727 (1971).
- 147) W. Beck, F. Götzfried und M.W. Chen, Chem. Ber. 111, 3719 (1978).
- 148) R. Ugo, Coord. Chem. Rev. 3, 319 (1968).
- 149) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.S. Srivastava, "Metal and Metalloid Amides", Ellis Horwood Ltd., Chichester 1980 und dort zit. Lit.

- 150) W. Beck und E. Schier, Z. Naturforsch. B 25, 221 (1970).
- 151) E. Schier, Diss. Univ. München 1972.
- 152) N. Nestler und E. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. 530, 196 (1985).
- 153) S.C. Jain und R. River, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 399 (1969).
- 154) G. Carturan, U. Belluco und M. Graziani, J. Organomet. Chem. 112, 243 (1976).
- 155) S. Komorita und S. Yamada, Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem. 14, 485 (1984) und dort zit. Lit.
- 156) T. Yamamoto, K. Sano und A. Yamamoto, Chem. Lett. 1982, 907.
- 157) D.M. Roundhill, Inorg. Chem. 9, 254 (1970).
- 158) P.W. Atkins, J.C. Green und M.L.H. Green, J. Chem. Soc.A, 1968, 2275.
- 159) S.C. Jain und R. Rivest, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 399 (1969).
- 160) M.L.H. Green und D.J. Jones, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 141 (1965).
- 161) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, "³¹P and ¹³C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes" in NMR 16, Basic Principles and Progress, Ed. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1979.
- 162) E. Leidl, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. 116, 1370 (1983).
- 163) W. Beck, E. Ambach und U. Nagel, Chem. Ber. 118, 444 (1985).
- 164) S. Krogsrud, L. Toniolo, U. Croatto und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 99, 5277 (1977).
- 165) S.I. Hatanaba, S. Kaneko, Y. Niimura, F. Kinoshita und G. Sama, Tetrahedron Lett. 1974, 3931.

- 166) W.S. Chilton und G. Tsou, *Phytochem.* 11, 2853 (1972).
- 167) J. Shapira und K. Dittmer, *J. Bacteriol.* 82, 640 (1961).
- 168) Y. Urabe, T. Iwasaki, K. Matsumoto und M. Miyoshi,
Tetrahedron Lett. 1975, 997.
- 169) D.F. Reingold und M. Orlowski, *Fed. Proc.* 37, 575 (1978).
- 170) W. Petri, J. Meder, M. Girnth-Weller, K. Bartel, V. Be-
jenke, G. Huttner und W. Beck, *Chem. Ber.* 115, 846 (1982).
- 171) W. Petri und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 127, C 40 (1977).
- 172) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18, 152 (1980) u.zit.Lit.
- 173) W. Beck und W. Girnth, *Chem. Ber.* 109, 965 (1976).
- 174) L. Chugaev, *Ber. dt. Chem. Ges.* 38, 2520 (1905).
- 175) R.B. King und K.N. Chen, *Inorg. Chem.* 16, 2648 (1977).
- 176) A. Müller, N. Mohan, S. Sarka und W. Eltzner, *Inorg. Chim.*
Acta 55, L 33 (1981).
- 177) A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* 13, 1 (1974) u. dort.
zit. Lit.
- 178) A. Ahmad und I.D. Spenser, *Can. J. Chem.* 38, 1625 (1960).
- 179) W.H. Hartung, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2248 (1931).
- 180) G.C. Barrett Ed., "The Chemistry and Biochemistry of
Amino Acids", Chapman and Hall, New York - London 1985.
- 181) M. Murakami und J. Kang, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 36,
763 (1963).
- 182) M. Murakami, K. Suzuki, H. Itatani, M. Kyo und S. Senoh,
Jap. Pat. 21,058 (1963) (CA 60, 3093 (1964)).
- 183) W. Hieber und F. Leukert, *Chem. Ber.* 62, 1839 (1929).
- 184) M. Aymaretto, *Gazz. Chim. Ital.* 57, 648 (1927).
- 185) R. Blinck und D. Hadzi, *J. Chem. Soc., London*, 1958, 4536.

- 186) K. Burger, I. Ruff und F. Ruff, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 179 (1965).
- 187) A. Ahmad und I.D. Spenser, Can. J. Chem. 39, 1340 (1961).
- 188) M. Calleri, G. Ferraris und D. Viterbo, Inorg. Chim. Acta 1, 297 (1967).
- 189) D.E. Williams, G. Wohlauser und R.E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 81, 755 (1959).
- 190) C. Panattoni, E. Frasson und R. Zanetti, Gazz. Chim. Ital. 89, 2132 (1959).
- 191) H. Schiff, Ann. Chem. 131, 118 (1864).
- 192) R.W. Layer, Chem. Rev. 63, 489 (1963).
- 193) S. Dayagi und Y. Degani in Patai (Ed.), "The Chemistry of the C=N-Double Bond", Vol. 7, Wiley & Sons, 1970.
- 194) G.L. Eichhorn und N.D. Marchand, J. Am. Chem. Soc. 78, 2688 (1956).
- 195) J. Baddiley, Nature 170, 711 (1952).
- 196) D.E. Metzler und E.E. Snell, J. Am. Chem. Soc. 74, 979 (1952).
- 197) D.E. Metzler, J.B. Longenecker und E.E. Snell, J. Am. Chem. Soc. 76, 639 (1954).
- 198) D.E. Metzler, M. Ikawa und E.E. Snell, J. Am. Chem. Soc. 76, 648 (1954).
- 199) M. Ikawa und E.E. Snell, J. Am. Chem. Soc. 76, 653 (1954).
- 200) E.E. Snell, A.E. Braunstein, E.S. Severin und Y.M. Torchinsky, "Pyridoxal Catalysis Enzymes and Model Systems", Interscience, New York (1968).
- 201) L. Casella, M. Gullotti und G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc. 104, 2368 (1982).

- 202) Y. Nakao, S. Sakurai und A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 38, 687 (1965).
- 203) J.B. Longenecker und E.E. Snell, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A, 42, 221 (1956).
- 204) K. Bernauer, R. Deschenaux und T. Taura, Helv. Chim. Acta 66, 2049 (1983).
- 205) R. Deschenaux und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 67, 373 (1984).
- 206) R.G. Hiskey und R.C. Northrop, J. Am. Chem. Soc. 83, 4798 (1961).
- 207) K. Harada und K. Matsumoto, J. Org. Chem. 31, 1956 (1966).
- 208) S. Yamada und S. Hashimoto, Tetrahedron Lett. 1976, 997.
- 209) J.D. Morrison (Ed.), "Asymmetric Synthesis", Academic Press Inc., Orlando - New York (1985).
- 210) E.L. Eliel und S. Otsuka, "Asymmetric Reaktionen and Processes in Chemistry", ACS Symposium Series 185, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1982).
- 211) K. Harada und K. Matsumoto, J. Org. Chem. 32, 1794 (1967).
- 212) J.M. Harrowfield und A.M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc. 101, 1514 (1979).
- 213) J.Y. Chenard, D. Commereuc und Y. Chauvin, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 750.
- 214) U. Taubald, Diss. Univ. München 1986.
- 215) D.F. Dersnah und M.C. Baird, J. Organomet. Chem. 137, 132 (1977).
- 216) V.A. Maksakov, E.V. Golubovskaya, E.D. Korniets, I.V. Chernii und S.P. Gubin, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1984, 1184.

- 217) V.A. Maksakov, E.V. Golubovskaya, E.D. Korniets, I.V. Chernii und S.P. Gubin, The XII'th All-Union Chernyaev Conference on the Chemistry, Analysis and Technology of the Platinum Metals. Abstracts of Report, Moskow 1982, S.139.
- 218) D. Dowerah und M.M. Singh, Trans. Met. Chem. 1, 294 (1976).
- 219) D. Dowerah und M.M. Singh, J. Chem. Res. (Syn.), 1979, 38.
- 220) D. Dowerah und M.M. Singh, J. Indian Chem. Soc. 57, 368 (1980).
- 221) Z. Nagy-Magos, P. Kvintovics und L. Marko, Trans. Met. Chem. 5, 186 (1980).
- 222) K.A. Gladyshevskaya, I.V. Prokof'eva und O.E. Zvyagintsev, Russ. J. Inorg. Chem. 13, 718 (1968).
- 223) V.I. Nefedov, I.V. Prokof'eva, A.E. Bukanova, L.K. Shubochkin, Ya. V. Salyn und V.L. Pershin, Russ. J. Inorg. Chem. 19, 859 (1974).
- 224) J.L. Herde, J.C. Lambert und C.V. Senoff, Inorg. Synth. 15, 18 (1974).
- 225) G.J. Leigh und R.L. Richards in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, Oxford 1982, Vol.5, S. 599 ff.
- 226) R.N. Haszeldine, R.J. Lundt und R.V. Parrish, J. Chem. Soc. A, 1971, 3711.
- 227) P. Fougereux, R. Bonnaire und G. Pannetier, J. Organomet. Chem. 49, 495 (1973).
- 228) K. Vrieze, H.C. Vogler und A.P. Praat, J. Organomet. Chem. 14, 185, 429 (1968).
- 229) B. Denise und G. Pannetier, J. Organomet. Chem. 99, 455 (1975).

- 230) R.H. Crabtree und G.E. Morris, J. Organomet. Chem. 135, 395 (1977).
- 231) L.M. Haines und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1891.
- 232) J.R. Shapley, R.R. Schrock und J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2816 (1969).
- 233) G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber. 99, 3610 (1966).
- 234) H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, Chem. Ber. 117, 1330 (1984).
- 235) Z. Nagy-Magos, S. Vastog, B. Heil und L. Marko, J. Organomet. Chem. 171, 97 (1979).
- 236) N. Platzer, N. Goasdolle und R. Bonnaire, J. Organomet. Chem. 160, 455 (1978).
- 237) U. Nagel, Chem. Ber. 115, 1998 (1982).
- 238) H. Bissinger, Diss. Univ. München (1984).
- 239a) K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, Z. Naturforsch. B 36, 474 (1981).
- 239b) E.O. Fischer, Inorg. Synthesis 7, 136 (1963).
- 240) U. Schöllkopf, F. Gerhart, R. Schröder und D. Hoppe, Lieb. Ann. Chem. 766, 116 (1972).
- 241) H. Frank, G.J. Nicholson und E. Bayer, Angew. Chem. 90, 396 (1978).
- 242) C.J. Pouchert und J.P. Chapbell, "The Aldrich Library of NMR-Spectra", Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee 1974.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Herbert Wanjek
Geburtsdatum: 2.5.1959
Geburtsort: Altötting
Eltern: Josef Wanjek
Maria Wanjek, geb. Landshut
Familienstand: ledig

Ausbildung

1965 - 1969 Volksschule in Altötting
1969 - 1978 Ruperti - Gymnasium in Mühldorf an Inn
Nov. 1978 Beginn des Chemiestudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1981 Diplom - Chemiker Vorprüfung
Nov. 1983 Mündlicher Teil der Diplom - Chemiker
Hauptprüfung
Juni 1984 Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr.
W. Beck
Juli 1984 Beginn der Doktorarbeit bei Prof.
Dr. W. Beck
seit Okt. 1984 Vollbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft am Anorg. Chem. Institut
der Universität München

